CUVÎNT ÎNAINTE

Literatura didactică din țara noastră s-a îmbogățit, în ultima vreme, cu o seamă de realizări importante: manuale, îndrumătoare de laborator, culegeri de probleme. Ele dovedesc, în majoritatea cazurilor, o maturizare a gîndirii didactice, o înțelegere mai realistă a sarcinilor pe care cadrele didactice le au de îndeplinit în învățămîntul superior. Dacă pretindem studenților să muncească în mod serios, sub conducerea cadrelor didactice, avem în același timp datoria să le punem la îndemînă tot materialul necesar unei bune pregătiri profesionale.

Astăzi, cînd la noi în țară s-au creat condițiile pentru desfășurarea cercetării științifice și a activității de producție chiar în anii de școlaritate universitară, manualele didactice de toate felurile prezintă o importanță sporită față de ceea ce a fost în trecut. Numărul de ore relativ mic, ce revine astăzi activităților didactice, în condițiile revoluției tehnico-științifice, trebuie să fie compensat nu prin creșterea numărului de ore atribuit studiului individual — ceea ce, se pare, nici nu ar fi cu putință — ci prin creșterea eficienței acestui studiu, la care se poate ajunge numai cu ajutorul manualelor didactice.

Am spus-o și altădată: cercetătorii științifici de pretutindeni sînt, într-o bună măsură, expresia manualelor didactice după care s-au pregătit. Ca să avem cercetători buni, în stare să ducă mai departe progresul științei și al tehnicii, trebuie să ne îngrijim ca în timpul anilor petrecuți pe băncile facultăților, — dar și după aceea —, tinerii să poată consulta lucrări didactice, care să le perfecționeze gîndirea științifică și să le lărgească orizontul cunoștințelor de specialitate.

Prezenta carte, conținînd probleme de fizică moleculară din cele studiate la seminarul cursului respectiv de la Facultatea de fizică a Universității din București, este o lucrare bine gîndită, putînd satisface toate exigențele. Prima ediție a acestei cărți, apărută acum aproape zece ani, și-a îndeplinit cu succes misiunea: ea s-a epuizat într-un timp record, fiind cerută nu numai de studenți, ci și de specialiștii din producție, interesați de problemele fizicii moleculare. Noua ediție este cantitativ și calitativ diferită mult de ediția anterioară: s-a adăugat un număr mare de probleme, s-au perfecționat enunțurile lor și au fost îmbunătățite îndrumările de rezolvare. S-au folosit, în cea mai mare parte din probleme, unitățile de măsură SI; dar acolo unde practica folosește în continuare vechile unități (cum sînt: caloria, atmosfera etc.), autorii au procedat potrivit recomandărilor oficiale, introducînd în calcule unități tolerate. De asemenea, unitățile derivate ale mărimilor fizice au fost scrise corect, folosindu-se simbolurile lor convenționale, ceea ce, din păcate, nu se întîlnește în toate manualele de fizică.

Predomină și astăzi părerea că alcătuirea unei culegeri de probleme este o operație relativ ușoară, de simplă compilație, fără eforturi intelectuale mai mari.

Scanned with OKEN Scanner

Realitatea este cu totul alta, fiindcă nu este vorba aici de o alegere mecanică, ci de o alegere judicioasă a problemelor și de prezentarea lor sub o formă mai accesibilă, așa ca operațiile de rezolvare să poată fi intuite fără nici o dificultate. De asemenea, autorii care se respectă țin să dea culegerilor de probleme un caracter mai original, propunînd și probleme imaginate de ei, cu căi de rezolvare mai atrăgătoare. În sfîrșit, o importanță majoră o au și indicațiile de rezolvare, fapt nesocotit în multe culegeri de probleme de nivel universitar, chiar din cele mai cunoscute. Este știut că s-au tipărit și la noi culegeri de probleme de nivel universitar, în care îndrumările de rezolvare sînt reduse la minim, făcîndu-le adeseori inutile. Ce să mai vorbim de autorii care, în astfel de cazuri, indică numai rezultatele numerice, sau numai formulele finale, fără nici o altă lămurire !

Se uită, de foarte multe ori, că nu toți cititorii unor astfel de culegeri posedă îndemînarea de a rezolva probleme de fizică, dacă nu li se dau indicații ajutătoare ceva mai amănunțite. După cum am spus în prefața ediției I a cărții de față, „posibilitatea de a rezolva probleme din orice capitol al fizicii nu stă în legătură cu vreun talent oarecare, ci numai cu cunoașterea temeinică a bazei teoretice și cu experiența căpătată prin rezolvarea cît mai multor probleme. Rezolvarea problemelor se învață și ea prin perseverență și muncă sistematică. Unii o învață mai ușor, alții mai greu, dar oricine poate să ajungă un bun rezolvator de probleme, dacă muncește serios, cu toată pasiunea de care este capabil". Iată de ce o culegere de probleme se poate considera cu adevărat reușită, numai dacă se găsesc în ea și îndrumări de rezolvare, dozate în mod judicios, pentru ca nici un cititor să nu se descurajeze în fața problemelor propuse.

Considerată și din acest punct de vedere, prezenta culegere de probleme constituie o operă didactică valoroasă, permițînd cititorilor să-și însușească ușor și repede tehnica rezolvării problemelor de fizică moleculară. Este o lucrare alcătuită de un colectiv de fizicieni, cunoscuți pentru munca lor științifică, dar și pentru munca lor didactică, în care recoltează an de an succese remarcabile.

Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

I. Elemente de termodinamică Rezolvări Enunțuri

Cap. 1. *Funcții de stare și de transformare* (V. Dima)

1.1. Termometrie . . . . . 10— 96
1.2. Cantitate de căldură. Calorimetrie . . . . . 12—101

Cap. 2. *Gazul ideal ca sistem termodinamic simplu* (D. Borșan)

2.1. Legea transformării izoterme . . . . . 18—109
2.2. Legea transformării izobare . . . . . 21—114
2.3. Legea transformării izocore . . . . . 22—115
2.4. Transformarea generală. . . . . 23—116
2.5. Ecuația de stare . . . . . 25—118

Cap. 3. *Principiul I al termodinamicii* (L. Georgescu)

3.1. Lucrul mecanic și cantitatea de căldură . . . . . 29—122
3.2. Aplicarea primului principiu al termodinamicii la procesele termodinamice fundamentale: izocore, izobare, izoterme, adiabatice și politrope 29—123
3.3. Energia internă ca funcție de stare . . . . . 32—133
3.4. Aplicarea jacobienilor în termodinamică . . . . . 33—138

Cap. 4. *Principiul II al termodinamicii* (L. Georgescu)

4.1. Ciclul Carnot . . . . . 35—141
4.2. Alte cicluri termodinamice . . . . . 36—144
4.3. Entropia . . . . . 37—148
4.4. Entropia ca funcție de stare . . . . . 39—153
4.5. Metoda ciclurilor . . . . . 39—156
4.6. Metoda potențialelor termodinamice . . . . . 40—157

II. Teoria cinetico-moleculară a gazelor

Cap. 5. *Gazul ideal în echilibru* (A. Hristev)

5.1. Structura discontinuă a substanței . . . . . 46—165
5.2. Energia internă . . . . . 46—165
5.3. Disociația moleculelor . . . . . 47—166
5.4. Călduri specifice . . . . . 47—167
5.5. Viteza pătratică medie . . . . . 48—172
5.6. Distribuția maxwelliană . . . . . 50—174
5.7. Distribuții izotrope . . . . . 51—179
5.8. Formula barometrică . . . . . 52—190
5.9. Distribuția boltzmanniană . . . . . 53—193

Cap. 6. *Fenomene de transport în gaze* (A. Hristev)

6.1. Drumul liber mediu . . . . . 56—200
6.2. Coeficienții de transport . . . . . 57—203
6.3. Difuzia . . . . . 57—205
6.4. Viscozitatea . . . . . 58—206

Scanned with OKEN Scanner

6.5. Conductibilitatea termică . . . . . 59—210
6.6. Mișcarea browniană . . . . . 60—214

Cap. 7. *Fenomene fizice în gaze rarefiate. Amestecuri de gaze* (I. Petrea)
7.1. Fenomene de transport în condiții de rarefiere . . . . . 62—217
7.2. Efuziune . . . . . 63—218
7.3. Efectul Knudsen . . . . . 63—219
7.4. Efectul radiometric . . . . . 63—219
7.5. Amestecuri de gaze . . . . . 64—220

III. Gaze reale

Cap. 8. *Ecuațiile de stare ale gazului real* (C. Plăviţu)
8.1. Ecuații termice de stare. Coeficienți termici . . . . . 69—222
8.2. Ecuația calorică de stare. Coeficienți calorici . . . . . 70—226
8.3. Izotermele gazului real. Curba Boyle și starea critică . . . . . 71—231
8.4. Ecuația termică de stare redusă. Legea stărilor corespondente . . . 72—235

Cap. 9. *Aplicații ale principiilor termodinamicii la studiul proceselor în gaze reale* (C. Plăviţu)
9.1. Funcții caracteristice . . . . . 74—238
9.2. Procese de răcire cu gaze reale . . . . . 75—243

IV. Proprietățile lichidelor

Cap. 10. *Dilatarea lichidelor* (V. Dima)
10.1. Coeficienți de dilatare . . . . . 77—247

Cap. 11. *Proprietăți superficiale* (L. Georgescu)
11.1. Tensiunea superficială . . . . . 79—249
11.2. Presiunea internă și dependența ei de forma suprafeței lichidului . . 81—255
11.3. Fenomene capilare . . . . . 81—257

Cap. 12. *Transformarea de fază gaz-lichid* (L. Georgescu)
12.1. Evaporarea . . . . . 84—262
12.2. Dependența presiunii vaporilor saturanți de temperatură . . . . . 85—264
12.3. Dependența presiunii vaporilor saturanți de curbura suprafeței . . . 86—266
12.4. Higrometrie . . . . . 86—267

Cap. 13. *Soluții* (L. Georgescu)
13.1. Presiunea osmotică . . . . . 87—269
13.2. Presiunea vaporilor saturanți deasupra soluțiilor ideale . . . . . 88—271

V. Proprietățile corpului solid

Cap. 14. *Proprietăți termice și calorice* (D. Borșan)
14.1. Căldura specifică a solidului. Aproximația Einstein și aproximația Debye . . . . . 90—273
14.2. Dilatarea termică a solidelor . . . . . 91—276
14.3. Transportul de energie în solide . . . . . 93—280
14.4. Topirea și solidificarea . . . . . 95—285
Anexe 286

Scanned with OKEN Scanner

I. ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ

CAPITOLUL 1

FUNCȚII DE STARE ȘI DE TRANSFORMARE

Temperatura este un parametru care definește starea de încălzire a unui corp și totodată o măsură a intensității mișcării termice al atomilor și moleculelor unui corp. Pentru măsurarea temperaturii se alege un fenomen fizic în care corpul termometric suferă o transformare descrisă de o lege fizică cunoscută. Prin aceasta, temperatura este corelată cu o mărime fizică măsurată direct.

Termometrul cu dilatație se bazează pe variația volumului corpului termometric (lichid sau gaz) prin încălzire:

$$\Delta V = V_0 \gamma t,$$

în care V_0 este volumul la 0°C, iar γ coeficientul de dilatare volumică.

De aici rezultă

$$t = \frac{\Delta V}{V_0 \gamma} \sim \Delta V.$$

Cînd se ia în considerare și dilatația sticlei termometrice avem:

$$\Delta V = V_0(\gamma - \gamma_s)t, \quad t = \frac{\Delta V}{V_0(\gamma - \gamma_s)} \sim \Delta V.$$

În ambele situații, măsurarea temperaturii se reduce la măsurarea variației volumului corpului termometric.

Termometrul cu rezistență se bazează pe variația rezistenței electrice a unui fir conductor metalic (platină, cupru etc.), sau semiconductor (termistor), prin încălzire.

La metale, rezistența electrică variază liniar cu temperatura (într-o primă aproximație):

$$R = R_0(1 + \alpha t),$$

unde R_0 este rezistența la 0°C, iar α coeficientul termic al rezistenței:

$$[\alpha]_{SI} = K^{-1}.$$

Pentru temperatură rezultă:

$$t = \frac{R - R_0}{R_0 \alpha} \sim \Delta R.$$

Măsurarea temperaturii se reduce la măsurarea unor rezistențe electrice, lucru realizabil în prezent cu o mare precizie.

Pentru intervale largi de temperatură, o relație mai exactă este:

$$R = R_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Scanned with OKEN Scanner

La semiconductori, rezistența electrică scade exponențial cu temperatura:

$$R = R_0 e^{\frac{B}{T}},$$

unde R_0 este rezistența la 0°C, iar B o constantă care înglobează lărgimea benzii interzise dintre nivelele energetice.

La termistori, temperatura nu mai este exprimată printr-o funcție liniară de rezistența electrică, ci printr-o funcție logaritmică.

Termometrul termoelectric (termocuplul) se bazează pe apariția unei tensiuni termoelectromotoare într-un circuit format din două metale diferite sudate la capete, cînd cele două suduri se mențin la temperaturi diferite.

Tensiunea termoelectromotoare se exprimă în funcție de temperatură printr-o funcție liniară (într-o primă aproximație):

$$E = E_0 + St,$$

unde E_0 și S sînt constante pentru un termocuplu dat.

S este sensibilitatea termocuplului și se exprimă prin

$$S = \frac{E - E_0}{t}, \qquad [S]_{SI} = \frac{V}{K}\left(\text{practic } \frac{\mu V}{K}\right).$$

Temperatura se exprimă tot printr-o funcție liniară:

$$t = \frac{\Delta E}{S} \sim \Delta E.$$

Măsurarea temperaturii se reduce la măsurarea unor tensiuni electrice, lucru ce se poate face în prezent cu o mare precizie.

Pentru intervale largi de temperatură se folosește relația mai exactă:

$$E = A + Bt + Ct^2.$$

Toate aceste termometre trebuie etalonate după termometrul etalon cu gaz ideal (de fapt, cu hidrogen sau heliu), care suferă o transformare la volum constant. Temperatura se exprimă riguros printr-o lege liniară de forma

$$T = ap,$$

unde a este o constantă, iar p — presiunea corespunzătoare temperaturii T.

Între temperaturile din scările Celsius și Kelvin care se folosesc în prezent, precum și între intervalele și gradele respective, există următoarele relații:

$$T = 273{,}15 + t,$$

$$T_2 - T_1 = t_2 - t_1, \ (\Delta T = \Delta t),$$

$$°C = K.$$

Cantitatea de căldură pe care o absoarbe un corp pentru a-și ridica temperatura cu Δt grade este:

$$Q = mc\,\Delta t,$$

unde m este masa corpului, iar c — căldura specifică medie, referitoare la intervalul de temperatură Δt.

Scanned with OKEN Scanner

Se constată ușor că :

$$[c]_{SI} = \frac{J}{kg \cdot K}.$$

Ecuația echilibrului termic al mai multor corpuri de temperaturi diferite puse în contact termic, atunci cînd se neglijează pierderile de căldură în exterior, se scrie :

$$\sum_{i=1}^{n} Q_{ced}^{i} = \sum_{j=1}^{p} Q_{pr}^{j},$$

unde n este numărul corpurilor care cedează căldură, iar p — al celor care primesc căldură.

În particular, pentru cazul a două corpuri, cînd primul cedează, iar al doilea primește căldură, relația precedentă se scrie :

$$m_1 c_1 \Delta t_1 = m_2 c_2 \Delta t_2,$$

unde

$$\Delta t_1 = t_{1\,init} - t_{fin}, \qquad \Delta t_2 = t_{fin} - t_{2\,init}.$$

Capacitatea calorică medie C a unui corp se exprimă prin raportul dintre cantitatea de căldură absorbită și intervalul de temperatură corespunzător :

$$C = \frac{Q}{\Delta t} = mc.$$

Se observă ușor că : $[C]_{SI} = \frac{J}{K}$.

Capacitatea calorică a unui calorimetru cu accesorii (termometru, agitator etc.) este suma produselor între masele și căldurile specifice respective. Ea se mai numește și *echivalent în apă.*

Dacă $m = \mu$ (masa molară), atunci capacitatea calorică reprezintă căldura molară C_μ:

$$C_\mu = \mu c, \qquad [C_\mu]_{SI} = \frac{J}{kmol \cdot K}.$$

Căldura latentă care intervine într-o transformare de fază a unui corp este :

$$Q = m\lambda,$$

unde λ este *căldura latentă specifică* a transformării respective,

$$[\lambda]_{SI} = \frac{J}{kg}.$$

Cantitatea de căldură eliberată de o masă de combustibil care arde complet este :

$$Q = mq,$$

unde q este *puterea calorică a combustibilului,*

$$[q]_{SI} = \frac{J}{kg}.$$

Într-un proces de schimb de căldură între două corpuri, efectuat cu pierderi de căldură în exterior, randamentul schimbului este egal cu raportul între cantitatea de căldură primită și cea cedată :

$$\eta = \frac{Q_{pr}}{Q_{ced}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece căldura este o energie transferată, unitatea de măsură a căldurii se identifică cu cea a energiei. În SI, căldura se măsoară deci în jouli (J). În sistemele tolerate, căldura se măsoară în erg, kilogram-metru, calorie sau kilocalorie. Ultimele două unități sînt specifice calorimetriei, iar legătura dintre ele și erg, kgm sau J se stabilește prin intermediul *echivalentului mecanic al caloriei* $\mathcal{J}$, care este definit prin raportul dintre lucrul mecanic consumat și căldura produsă :

$$\mathcal{J} = \frac{L}{Q} .$$

Valorile numerice pentru echivalentul $\mathcal{J}$ sînt următoarele :

$$\mathcal{J} = 4{,}1868 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kcal}}, \qquad \mathcal{J} = 4{,}1868 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{cal}}, \qquad \mathcal{J} = 427 \frac{\text{kgm}}{\text{kcal}} .$$

Relațiile numerice prezentate se referă la caloria (sau kilocaloria) internațională. În fizica moleculară au fost sau sînt folosite următoarele calorii :

caloria de 15°C	$1\ \text{cal}_{15} = 4{,}1855$ J ;
caloria de 20°C	$1\ \text{cal}_{20} = 4{,}1816$ J ;
caloria termochimică	$1\ \text{cal}_{\text{th}} = 4{,}1840$ J ;
caloria internațională	$1\ \text{cal}_{\text{IT}} = 4{,}1868$ J.

Pentru uniformitate și simplitate, vom lua în continuare :

$$1\ \text{cal} = 4{,}18\ \text{J}.$$

Pentru acest capitol, valorile numerice ale mărimilor fizice constante de material (călduri specifice, capacități calorice, călduri latente, puteri calorice etc.), care nu se dau în textul problemelor dar sînt necesare pentru rezolvări, se vor lua din tabelele existente la sfîrșitul cărții.

1.1. TERMOMETRIE

1.1.1. Un termometru cu mercur greșit etalonat, introdus în gheața care se topește la presiune normală, indică —5 grade, iar în vaporii apei care fierbe la presiune normală, +103 grade. Care este temperatura adevărată t cînd el indică 27,5 grade ? La ce temperatură t' indicația coincide cu cea a unui termometru corect etalonat ?

1.1.2. Două termometre de cuarț topit (sticlă termometrică), bazate pe fenomenul de dilatație, au tuburile capilare de secțiuni egale. Unul dintre termometre conține alcool etilic, iar celălalt mercur. Să se afle raportul dintre lungimile unui grad de pe cele două termometre.

1.1.3. Într-un calorimetru adiabatic, în care se află $m = 10$ g de apă la temperatura $t_0 = 40$°C, se introduce un termometru cu capacitatea calorică $C_1 = 4{,}18 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ care se încălzește cu $\Delta t = 20$°C. După scoaterea sa în exterior, în apă se introduce un alt termometru cu capacitatea calorică $C_2 = \frac{1}{2} C_1$, care se încălzește cu același număr de grade. Să se afle indicațiile t_1 și t_2 ale celor două termometre, dacă se neglijează capacitatea calorică a calorimetrului.

Scanned with OKEN Scanner

1.1.4. Mercurul unui termometru etalonat pentru intervalul 0—100°C se înlocuiește cu un lichid (fenol) care, la 0°C, indică diviziunea zero. Ce diviziune va indica nivelul lichidului la temperatura $t = 30°C$? Coeficientul de dilatare în volum al sticlei se va lua $\gamma_s = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\ K^{-1}$.

1.1.5. Un termometru cu mercur, fiind parțial introdus într-un lichid, indică temperatura $t' = 70°C$. Coloana de mercur de deasupra lichidului ocupă $n = 50$ diviziuni pe scara termometrului. Temperatura medie de deasupra lichidului, deci și cea a coloanei emergente de mercur, este $t_c = 20°C$. Cunoscînd coeficientul de dilatare volumică aparentă al mercurului în tubul de sticlă al termometrului $\gamma_{ap} = \frac{1}{6\,400}\ K^{-1}$, să se afle temperatura reală t a lichidului.

1.1.6. Un termometru cu mercur, etalonat în scara Celsius după reperele termometrice fundamentale, indică temperatura adevărată t a unui mediu. Dacă mercurul este înlocuit cu apă distilată al cărei coeficient de dilatare absolută depinde de temperatură după legea $\gamma = -A + Bt$, unde $A = 61{,}5 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ și $B = 7{,}733 \cdot 10^{-6}\ K^{-2}$, indicațiile t' ale noului termometru nu vor mai corespunde temperaturii reale t. Să se afle relația dintre temperatura t' indicată de termometrul cu apă și temperatura reală t în următoarele cazuri: 1) tubul capilar al termometrului este nedilatabil ($\gamma_s = 0$); 2) tubul capilar se dilată și coeficientul de dilatare este $\gamma_s = 7{,}5 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$.

În ambele cazuri, să se reprezinte grafic funcția $t' = f(t)$.

1.1.7. Temperatura unui corp este măsurată cu un termometru cu rezistență a cărei valoare la 0°C este $R_{01} = 200\ \Omega$. Rezistența este confecționată dintr-un fir de Cu avînd coeficientul termic cunoscut din tabele. Ce temperatură are corpul atunci cînd rezistența termometrului devine $R_1 = 225{,}6\ \Omega$? Dacă aceeași temperatură este măsurată cu un termometru cu rezistență de Zn pentru care $R_{02} = 200\ \Omega$ și $R_2 = 225\ \Omega$, să se afle care dintre măsurători este mai precisă. Eroarea maximă asupra măsurării rezistenței, în ambele cazuri, este $\delta R = 0{,}05\ \Omega$.

1.1.8. Intervalul de temperatură $t_1 = 100°C$ și $t_2 = 200°C$ este măsurat cu un termometru cu rezistență de Zn ($R_0 = 100\ \Omega$ și $\delta R = 0{,}1\ \Omega$) și cu un termocuplu fier-constantan, care are tensiunea termoelectromotoare $E = 5{,}4$ mV la temperatura $t = 100°C$ și sensibilitatea $S = 50\ \frac{\mu V}{K}$. Știind că eroarea maximă asupra măsurării tensiunii termoelectromotoare este $\delta E = 0{,}1$ mV, să se afle care măsurătoare este mai precisă.

1.1.9. Milivoltmetrul termocuplului cupru-constantan dintr-un calorimetru adiabatic (fig. 1.1.9) indică

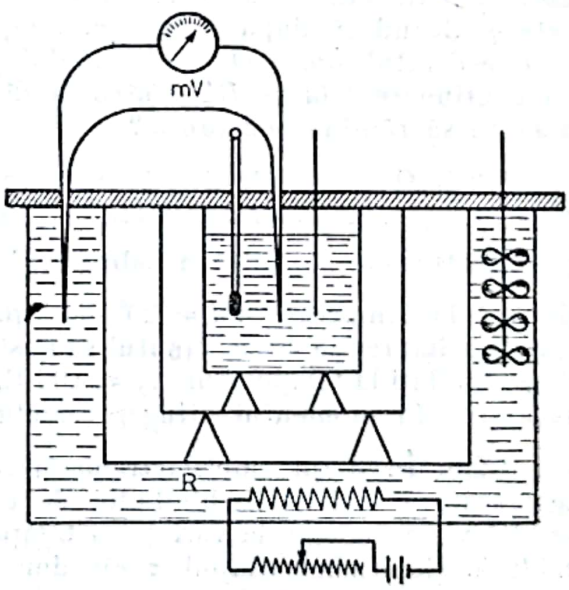


Fig. 1.1.9

Scanned with OKEN Scanner

tensiunea termoelectromotoare $E = 0{,}8$ mV. În vasul exterior al calorimetrului se află $m = 2$ kg de apă. Știind că în timpul $\tau = 625$ s de trecere a curentului electric prin rezistența $R = 41{,}8\ \Omega$ acul milivoltmetrului revine la zero, să se afle intensitatea curentului.

1.1.10. Pentru măsurarea temperaturii unui cuptor electric se folosește termocuplul Pt-PtRh. Termometrul termoelectric astfel construit indică următoarele temperaturi în scara Fahrenheit: 1 742, 2 102, 2 192 și 2 462°F. Să se găsească temperaturile corespunzătoare din scara Celsius.

1.1.11. Sudura rece a unui termocuplu cupru-constantan este menținută la 0°C. Cînd sudura caldă se află la temperatura $t_1 = 100$°C, tensiunea termoelectromotoare este $E_1 = 4{,}277$ mV. La ce temperatură t_2 tensiunea termoelectromotoare devine $E_2 = 9{,}288$ mV?

1.2. CANTITATE DE CĂLDURĂ. CALORIMETRIE

1.2.1. Să se calculeze căldura specifică medie a unui amestec de corpuri (minereuri, aliaje, săruri), în funcție de căldurile specifice ale componenților și concentrațiile lor exprimate în concentrații masice.

1.2.2. Într-un calorimetru cu capacitatea calorică $C = 160\ \frac{\text{J}}{\text{K}}$, în care se află o cantitate $m_0 = 100$ g de gheață la temperatura $t_0 = -10$°C, se introduce o bucată de alamă de masă $m = 0{,}2$ kg și temperatură $t = 40$°C, astfel încît o parte din gheață se topește. Să se afle masa m_g de gheață topită. Compoziția alamei în procente de masă este: 60% Cu și 40% Zn. Căldurile specifice necesare se vor lua din tabele.

1.2.3. Într-un vas calorimetric cu capacitatea calorică C se află o cantitate de lichid de masă m_1, căldură specifică c_1, la temperatura t_1. În vas curge printr-un robinet un alt lichid care are căldura specifică c_2 și temperatura $t_2 > t_1$. Pierderea de căldură în unitatea de timp prin pereții vasului este q. Știind că după timpul τ, temperatura sistemului devine $t_3 < t_2$, să se afle debitul masic D_m al lichidului care curge în vas. Care trebuie să fie în continuare debitul D'_m pentru ca din momentul atingerii temperaturii t_3, aceasta să rămînă constantă?

1.2.4. O bucată de fier de masă $m_1 = 50$ g și una de aluminiu de masă $m_2 = 40$ g, aflate la aceeași temperatură $t_1 = 100$°C, sînt introduse într-un calorimetru cu capacitatea calorică $C = 125\ \frac{\text{J}}{\text{K}}$, în care se află $m = 100$ g de apă la temperatura $t = 20$°C. După stabilirea echilibrului termic, calorimetrul împreună cu conținutul său este introdus într-o atmosferă de vapori de apă, aflați la temperatura $t_2 = 100$°C. Să se afle masa m_3 de vapori condensați pînă în momentul atingerii noului echilibru termic (100°C).

1.2.5. În cazul calorimetrelor neadiabatice trebuie făcută corecția de temperatură datorită schimbului de căldură cu exteriorul. În acest scop, se află viteza medie de variație a temperaturii v_t datorită acestui schimb de căldură. Cunoscînd timpul τ cît durează experiența se află variația temperaturii cu relația: $\Delta t = v_t \tau$.

Scanned with OKEN Scanner

Într-un calorimetru cu capacitatea calorică $C = 150 \frac{J}{K}$ s-a introdus o masă $m_a = 0{,}4$ kg de apă la temperatura $t_0 = 18{,}0°C$, temperatura camerei fiind $t_c = 20°C$. După un timp $\tau_1 = 5$ min, temperatura apei a devenit $t_1 = 18{,}5°C$ și în acest moment se introduce în apă un corp cu masa $m = 0{,}2$ kg, aflat la temperatura $t = 100°C$. După timpul $\tau = 10$ min, temperatura maximă devine $t_m = 21{,}9°C$ și în continuare, după timpul $\tau_2 = 5$ min, temperatura scade la valoarea $t_2 = 21{,}2°C$. Să se reprezinte grafic variația temperaturii sistemului în funcție de timp și să se calculeze căldura specifică a corpului.

1.2.6. Într-un calorimetru cu capacitatea calorică $C = 170 \frac{J}{K}$ se află în echilibru termic un amestec de $m_a = 300$ g de apă și $m_g = 50$ g de gheață. În calorimetru sînt introduși vapori de apă la temperatura de 100°C, produși într-un fierbător. Viteza de variație a temperaturii datorită schimbului de căldură cu exteriorul este $v_t = 0{,}14 \frac{K}{min}$. Știind că în timpul $\tau = 10$ min, temperatura amestecului devine $t_f = 30°C$, să se afle masa M a vaporilor condensați.

1.2.7. Un încălzitor electric cu rezistența $R = 50\ \Omega$ este folosit pentru a topi o bucată de staniu cu masa $m = 20$ g, aflată într-un vas cu capacitatea calorică $C = 83{,}6 \frac{J}{K}$, la temperatura $t = 10°C$. Cunoscînd că randamentul procesului de încălzire este $\eta = 0{,}9$ și viteza de variație a temperaturii vasului datorită pierderilor de căldură $v_t = 0{,}4 \frac{K}{min}$, să se afle intensitatea curentului electric care trebuie să treacă prin rezistență, pentru ca bucata de staniu să se topească complet în timpul $\tau = 5$ min. Temperatura de topire este $t_t = 232°C$.

1.2.8. Într-un calorimetru de cupru de masă $m_{Cu} = 2$ kg se află o cantitate de apă $m_a = 2$ kg la temperatura $t_i = 25°C$. În apă se introduce o cantitate $m = 1$ kg de zăpadă umedă și la echilibru, temperatura finală a sistemului devine $t_f = 5°C$. Să se afle conținutul în apă și zăpadă al zăpezii umede.

1.2.9. Sub un bloc mare de gheață se așază un arzător cu flacără în care arde gaz natural. Debitul de gaz consumat prin ardere este $D = 0{,}16 \frac{l}{min}$, iar transferul căldurii de la flacără la gheață se face cu o pierdere de 30%. Să se afle frecvența de succesiune în cădere a picăturilor de apă formate prin topire, știind că o picătură se desprinde cînd are masa $m_p = 0{,}2$ g. Puterea calorică a combustibilului este $q_V = 35{,}5 \frac{MJ}{m^3N}$.

1.2.10. Într-un aparat pentru determinarea căldurilor latente de vaporizare, vaporii de apă produși într-un fierbător pătrund mai întîi într-un tub de sticlă izolat termic de exterior (fig. 1.2.10), care are masa $m_1 = 100$ g, căldura specifică $c_1 = 418 \frac{J}{kg \cdot K}$ și temperatura inițială $t_1 = 15°C$. În con-

Scanned with OKEN Scanner

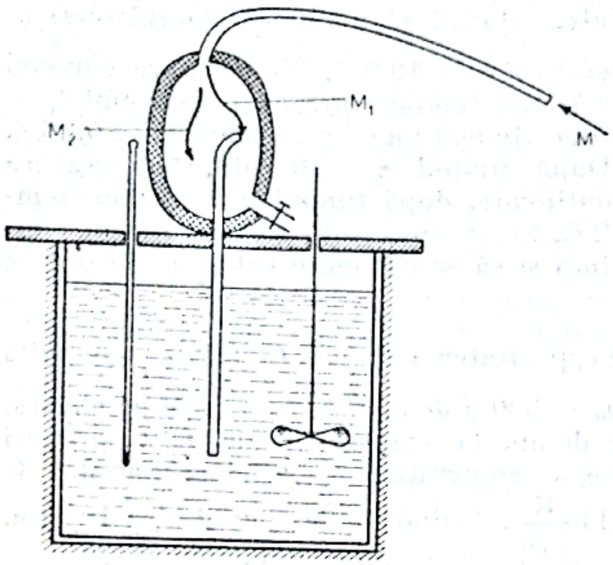


Fig. 1.2.10

tinuare, vaporii pătrund într-un calorimetru de capacitate calorică $C = 510 \frac{J}{K}$, în care se află $m_2 = 0{,}5$ kg de apă la aceeași temperatură t_1. Știind că viteza de scădere a temperaturii tubului exterior datorită imperfecțiunii izolației termice este $v_t = 0{,}5 \frac{K}{min}$, să se afle masa M de vapori care ies din fierbător pentru ridicarea temperaturii apei la valoarea $t_2' = 50°C$. Vaporii produși în fierbător au temperatura de 100°C, iar experiența durează $\tau = 10$ min.

1.2.11. Într-un calorimetru cu capacitatea calorică $C = 800 \frac{J}{K}$ se află $m_0 = 200$ g de gheață la temperatura $t_0 = -10°C$. Calorimetrului i se comunică cu un randament $\eta = 0{,}8$ căldura produsă prin arderea cărbunelui într-un arzător. Ce masă de cărbune cu puterea calorică $q = 3 \frac{MJ}{kg}$ trebuie arsă pentru a transforma în vapori o cantitate $x = 10\%$ din masa de gheață existentă în calorimetru ? Căldurile latente se vor lua din tabele.

1.2.12. Un bec electric cu incandescență, având puterea consumată $P = 75$ W, este introdus într-un calorimetru adiabatic cu capacitatea calorică $C = 500 \frac{J}{K}$, în care se află $m = 0{,}8$ kg de apă la temperatura $t = 10°C$. După timpul $\tau = 5$ min, apa se încălzește cu $\Delta t = 5°C$. Să se afle randamentul becului. Se admite că energia luminoasă a becului este radiată în exterior prin capacul calorimetrului.

1.2.13. La lucrarea de laborator *Calorimetrul electric Hirn* (fig. 1.2.13), capacitatea calorică a calorimetrelor identice este $C = 80 \frac{J}{K}$. Într-un calorimetru se introduce o masă $m_a = 100$ g de apă, iar în celălalt — o masă egală dintr-un lichid cu căldura specifică necunoscută, aflat la aceeași temperatură inițială. După un anumit timp de trecere a curentului electric prin rezistențe,

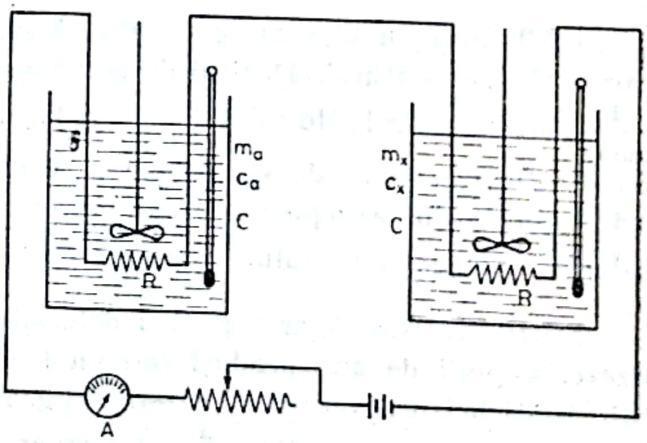


Fig. 1.2.13

Scanned with OKEN Scanner

cele două lichide se încălzesc cu $\Delta t_a = 10{,}0°C$ și respectiv, $\Delta t_x = 15{,}5°C$. Să se afle căldura specifică c_x a lichidului necunoscut.

1.2.14. Într-un calorimetru de alamă cu masa $m_1 = 500$ g, în care se află $m = 200$ g de apă la temperatura $t = 30°C$, se introduce o cantitate de gheață la temperatura $t_2 = -5°C$. Care trebuie să fie masa m_2 a gheții introduse pentru ca temperatura finală a sistemului să devină $t_f = 5°C$?

1.2.15. O expediție polară dispune de o rezervă de combustibil formată din $V_1 = 5$ m³ de petrol, cu puterea calorică $q_1 = 12{,}54 \frac{MJ}{kg}$ și densitatea $\rho_1 = 810 \frac{kg}{m^3}$, și $m_2 = 300$ kg de cărbune cu puterea calorică $q_2 = 29{,}26 \frac{MJ}{kg}$, pe care o folosește pentru obținerea apei dulci din gheața înconjurătoare care are temperatura $t_0 = -20°C$. Apa dulce este folosită la temperatura $t_3 = 10°C$, iar rația zilnică necesară este $m_3 = 1\,000$ kg. Cunoscînd că randamentul încălzitorului folosit este $\eta = 0{,}6$, să se afle cîte zile rezerva de combustibil va satisface necesarul expediției.

1.2.16. O cantitate de eter lichid, cu căldura specifică $c_1 = 2\,341 \frac{J}{kg \cdot K}$, căldura latentă de vaporizare $\lambda_v = 355\,300 \frac{J}{kg}$ și temperatura $t_1 = 22°C$, este transformată în stare de vapori la temperatura $t_f = 35°C$ (temperatura de fierbere a eterului la presiune normală). Cu ajutorul unei mașini termice, căldura necesară se ia de la o masă de apă $m_2 = 80$ g, aflată inițial la temperatura $t_2 = 25°C$, care îngheață complet. Ce masă de eter se vaporizează?

1.2.17. Un generator de aburi produce într-o oră o cantitate de abur $m = 100$ kg, prin fierberea apei aflată inițial la temperatura $t_0 = 20°C$. Pentru aceasta se ard cărbuni cu puterea calorică $q_1 = 20{,}9 \frac{MJ}{kg}$, randamentul generatorului fiind $\eta_1 = 60\%$. Dacă se folosește pentru ardere motorină în loc de cărbuni, cu puterea calorică $q_2 = 41{,}8 \frac{MJ}{kg}$, randamentul crescînd la valoarea $\eta_2 = 75\%$, să se afle cît timp va funcționa generatorul cu o masă de motorină egală cu cea de cărbune consumat într-o oră. Aburii produși au temperatura de 100°C.

1.2.18. Un frigider cu funcționarea neîntreruptă răcește în $\tau_1 = 5$ min un anumit volum de apă de la 20 la 16°C. În cît timp τ_2, toată apa va îngheța? Se consideră puterea utilă a frigiderului constantă.

1.2.19. Pe un bloc mare de gheață aflat la 0°C se pune o sferă de fier. Care a fost temperatura inițială a sferei, dacă în timpul răcirii centrul său a pătruns în gheață pînă la adîncimea $h = 2r$?

1.2.20. Două bucăți de gheață, una de masă $m_1 = 0{,}5$ kg și temperatură $t_1 = -20°C$, iar cealaltă de masă $m_2 = 1$ kg și temperatură $t_2 = -5°C$, sînt puse în contact, iar sistemul format se izolează de mediul înconjurător. După atingerea echilibrului termic se freacă între ele cele două bucăți de gheață pînă se topește fracțiunea $x = 10\%$ din masa totală. Să se afle lucrul mecanic consumat în acest proces.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.21. La unele metale, căldura specifică depinde de temperatura absolută după legea liniară $c(T) = a + bT$, a și b fiind constante pozitive. Să se calculeze cantitatea de căldură necesară încălzirii unei mase $m = 1\text{kg}$ de metal în intervalul T_1, T_2.

Aplicație numerică pentru cupru: $a = 352{,}7\ \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$, $b = 0{.}10\ \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}^2}$, $T_1 = 273{,}15$ K și $T_2 = 373{,}15$ K.

1.2.22. Căldura specifică a unui lichid variază după o lege pătratică (parabolică): $c\ (t) = a + b\,t^2$, unde a și b sînt constante. Să se afle căldura specifică medie pe intervalul O, t_0 și să se compare cu cea corespunzătoare temperaturii $\frac{t_0}{2}$ (jumătății intervalului).

1.2.23. Se formează un sistem fizic din n subsisteme (corpuri) de mase m_i, călduri specifice c_i, temperaturi inițiale t_i, coeficienți de dilatare volumică γ_i și densități ρ_i, $(i = 1, 2, \ldots, n)$. Subsistemele schimbă căldură între ele și se ajunge la o stare de echilibru termic. Să se afle temperatura de echilibru t_e și variația totală a volumului sistemului considerat izolat termic de exterior.

1.2.24. Un corp de masă m, căldură specifică c și temperatură inițială 0°C cade liber de la o înălțime oarecare față de pămînt. Forța de rezistență datorită frecării cu aerul este proporțională cu viteza ($F_r = k\,v$), constanta de proporționalitate k fiind cunoscută. Căldura degajată prin frecarea cu aerul este preluată numai de corp. Neglijînd forța arhimedică, să se afle dependența de timp $t(\tau)$ a temperaturii corpului, înainte de atingerea vitezei limită.

1.2.25. Un corp cade liber în vid de la înălțimea h_0 și se ciocnește cu pămîntul astfel încît viteza după ciocnire reprezintă o fracțiune $k < 1$ din viteza dinainte de ciocnire. Să se afle cu cît crește temperatura corpului, care are căldura specifică c, după n ciocniri succesive cu pămîntul, dacă el reține de fiecare dată jumătate din căldura degajată prin ciocnire.

1.2.26. O sferă de plumb de masă m_1, căldură specifică c și temperatură inițială t_1 se mișcă cu viteza v_1. O altă sferă, tot de plumb, de masă m_2 și temperatură inițială t_2 se mișcă din sens contrar cu viteza v_2. Cele două sfere se ciocnesc plastic și central. Să se afle temperatura t_e finală de echilibru termic.

1.2.27. Într-un calorimetru se află o cantitate m_a de apă la temperatura inițială T_0. În apă se introduce un vas care conține la momentul inițial o masă m_0 dintr-un lichid volatil (eter, acetonă etc.), la aceeași temperatură T_0. Între lichid și apă, schimbul de căldură este perfect, iar capacitatea calorică a calorimetrului și cea a vasului sînt neglijabile. Masa lichidului și temperatura comună se micșorează datorită vaporizării în atmosferă deschisă. Să se afle dependența masei lichidului rămas în vas în funcție de temperatura comună T la un moment dat, $m(T)$. Căldura latentă de vaporizare a lichidului λ_v și căldura sa specifică c se consideră cunoscute.

1.2.28. Într-un mediu fluid avînd temperatura T_{fl} se află un corp de masă m, căldură specifică c și temperatură inițială T_0. Între fluid și corp are loc un schimb de căldură astfel încît temperatura corpului variază. Să se afle dependența de timp a temperaturii corpului și să se reprezinte grafic această dependență. Se va presupune $T_0 > T_{fl}$.

Scanned with OKEN Scanner

Indicație. Se va folosi legea lui Newton pentru schimbul de căldură între un mediu fluid și un corp, $dQ = \alpha(T_{fl} - T)S\,d\tau$, unde dQ este cantitatea elementară de căldură schimbată în timpul $d\tau$, α coeficientul schimbului de căldură, iar S suprafața corpului.

1.2.29. Pentru cloroform, căldura specifică depinde de temperatură după legea $c = a + b\,t$, unde $a = 941\ \frac{J}{kg \cdot K}$ și $b = 0{,}127\ \frac{J}{kg \cdot K^2}$. O masă $m = 1$ kg de cloroform primește căldură de la o sursă termică, de putere $P = 60$ W. Să se afle după cît timp temperatura inițială $t_0 = 20°C$ a lichidului se dublează.

CAPITOLUL 2

GAZUL IDEAL CA SISTEM TERMODINAMIC SIMPLU

Legile gazelor perfecte. *Legea compresibilității izoterme* (legea Boyle-Mariotte) se referă la transformarea izotermă a unei mase de gaz date:

$$pV = \text{const.}\ (T = \text{const.},\ m = \text{const.}) \tag{1}$$

Pentru stări diferite ale gazului:

$$p_0V_0 = p_1V_1 = p_2V_2 = p_nV_n. \tag{2}$$

Legea dilatării izobare (legea Gay-Lussac):

$$V = V_0(1 + \alpha_V t),\ (p = \text{const.},\ m = \text{const.}), \tag{3}$$

unde α_V este coeficientul de dilatare izobară, același pentru toate gazele perfecte: $\alpha_V = 0{,}003661\ K^{-1}$, V_0 este volumul gazului la temperatura de 0°C. Legea se scrie mai simplu folosind V și T:

$$V = \alpha_V V_0 T,\ V/T = \text{const.} \tag{4}$$

Pentru stări diferite:

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \ldots = \frac{V_n}{T_n}. \tag{5}$$

Legea încălzirii izocore (legea lui J. Charles):

$$p = p_0(1 + \beta_p t),\quad (V = \text{const.},\ m = \text{const.}), \tag{6}$$

unde β_p este coeficientul termic al presiunii, același pentru toate gazele perfecte și egal cu α_V: $\beta_p = 0{,}003661\ K^{-1}$, p_0 este presiunea la 0°C. Folosind p și T:

$$p = \beta_p p_0 T,\ p/T = \text{const.} \tag{7}$$

Pentru diferite stări:

$$\frac{p_0}{T_0} = \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \ldots = \frac{p_n}{T_n}. \tag{8}$$

Scanned with OKEN Scanner

Legea transformării generale a unei mase de gaz date:

$$pV = p_0V_0(1 + \alpha t) \quad (m = \text{const.}) \tag{9}$$

sau

$$\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} = \ldots = \frac{p_nV_n}{T_n}. \tag{10}$$

Ecuația de stare a gazului perfect stabilește o dependență între parametrii gazului, cînd acesta se află într-o stare de echilibru:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT = \nu RT, \tag{11}$$

unde ν este numărul de kilomoli, m — masa gazului, μ — masa molară (kg/kmol), R — constanta gazelor ($R = 8{,}3143 \cdot 10^3$ J/kmol·K),

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{V}{V_\mu} = \frac{N}{N_A}, \tag{12}$$

unde V_μ — volumul molar (m³/kmol), N — numărul de particule, N_A — numărul lui Avogadro ($N_A = 6{,}02252 \cdot 10^{26}$ kmol^{-1}).

2.1. LEGEA TRANSFORMĂRII IZOTERME

2.1.1. Un cilindru orizontal, în care se află un gaz la aceeași temperatură, este împărțit în două compartimente cu ajutorul unui piston ușor. Inițial, între presiunile și volumele gazelor din cele două compartimente există relațiile: $V_2 = \frac{V_1}{k}$, $p_2 = n\ p_1$ (v. fig. 2.1.1). *a*) Să se calculeze raportul dintre volumele V_1' și V_2' pe care le au gazele din cele două compartimente, dacă pistonul este deblocat și în mișcarea sa nu intervin frecări (se va considera în calcul $k = 2$, $n = 6$); *b*) pentru ce valori ale lui n și k, acest raport este egal cu unitatea?

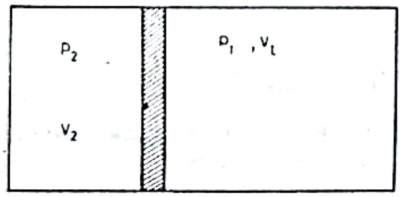


Fig. 2.1.1

2.1.2. Un tub cilindric, aflat în poziție orizontală, este împărțit în n compartimente cu ajutorul a n—1 pistoane de masă neglijabilă și fără frecări, care inițial sînt blocate, astfel încît volumele și presiunile gazului din compartimente sînt p_k, V_k ($k = 1,2,\ldots,n$). Să se determine presiunea ce se stabilește în compartimente, dacă pistoanele se deblochează.

2.1.3. Un vas cilindric orizontal de secțiune S este împărțit în două compartimente avînd același volum V, cu ajutorul unui piston de masă m, care se poate mișca fără frecare. Inițial, presiunea p în cele două compartimente este aceeași. Să se afle rapoartele dintre presiunile $p_1/p_2 = x$ și volumele $V_1/V_2 = n$ corespunzătoare celor două compartimente, dacă: *a*) vasul este adus în poziție verticală; *b*) vasul adus în poziție verticală este lăsat să cadă liber; *c*) vasul aflat în poziție verticală se mișcă uniform accelerat, în sus, cu accelerația g.

2.1.4. Un cilindru orizontal, de secțiune S, este împărțit în n compartimente egale, cu ajutorul a $n-1$ pistoane identice, de masă m, care se pot mișca fără frecări. Inițial, presiunea în toate compartimentele este aceeași, egală cu p. Să se afle presiunile din fiecare compartiment cînd cilindrul este adus în poziția verticală, dacă se constată că în acest caz, între volumele celor n compartimente există relațiile: $V_2 = 2V_1$, $V_3 = 3V_1, \ldots, V_n = nV_1$.

2.1.5. Într-un cilindru, de secțiune S, se află aer, închis cu ajutorul unui piston, a cărui formă este redată în figura 2.1.5 și are greutatea G. Cu ce forță F trebuie apăsat pe direcția ce face unghiul β cu normala la piston, pentru ca volumul aerului din cilindru să scadă de două ori? Frecarea pistonului cu cilindrul se neglijează. Se dau următoarele date: $S = 10$ cm², $G = 30$ N, presiunea atmosferică $p_0 = 10^5$ N/m², $\alpha = \beta = 60°$.

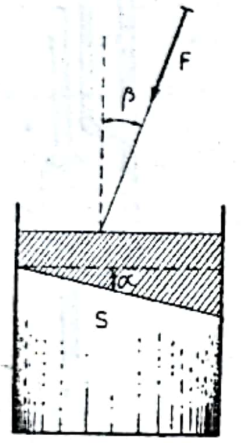


Fig. 2.1.5

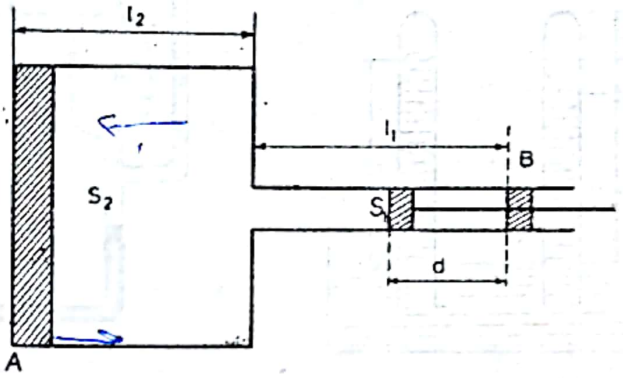


Fig. 2.1.6

2.1.6. Se dă tubul din figura 2.1.6, avînd dimensiunile: $l_1 = l_2 = 20$ cm, $S_1 = 10$ cm², $S_2 = 40$ cm². Capătul A este închis cu un dop de grosime neglijabilă. La capătul B se introduce un piston, care trebuie deplasat pe distanța $d = 5$ cm pentru ca dopul să sară. Să se calculeze forța de frecare dintre dop și tub în momentul cînd dopul sare, considerînd presiunea atmosferică $p_0 = 10^5$ N/m².

2.1.7. În mijlocul unui tub așezat orizontal, închis la ambele capete, de lungime $L = 0{,}8$ m, se află o coloană de mercur de lungime $l = 0{,}2$ m. Aducînd tubul în poziție verticală, coloana de mercur s-a deplasat cu $h = 0{,}1$ m. Să se afle presiunea aerului din tub în poziția orizontală.

2.1.8. Se dă un cilindru cu piston, de secțiune $S_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ m², care se continuă cu un tub cilindric, de secțiune $S_2 = 10^{-3}$ m² și lungime $l_2 = 0{,}4$ m. Tubul este cufundat în întregime în mercur. Pistonul se află inițial la distanța $l_1 = 0{,}2$ m de capătul cilindrului. Să se afle: 1) distanța x_1 pe care va coborî mercurul în tub, dacă pistonul este introdus la refuz în cilindru; 2) distanța x_2 pe care va urca mercurul, cînd pistonul se află la distanța $l_3 = 2\,l_1$ de capătul cilindrului; 3) secțiunea S_1' a cilindrului pentru care aerul iese din tub ($x_1 = l_2$). Presiunea atmosferică este $H = 10^5$ N/m².

Scanned with OKEN Scanner

2.1.9. Într-un manometru cu mercur a intrat aer. Din această cauză, presiunea indicată de manometru este mai mică decît cea reală. La o verificare cu un manometru exact s-a constatat că lungimea coloanei de mercur la manometrul exact este $H_1 = 0{,}77$ m, iar la cel verificat $H_2 = 0{,}75$ m și distanța de la nivelul mercurului la capătul tubului este $l = 0{,}1$ m (fig. 2.1.9). Să se afle presiunea reală, dacă manometrul indică $H_2 = 0{,}74$ cm. Temperatura se consideră constantă.

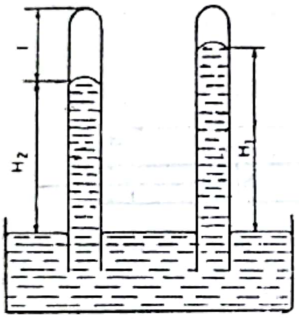
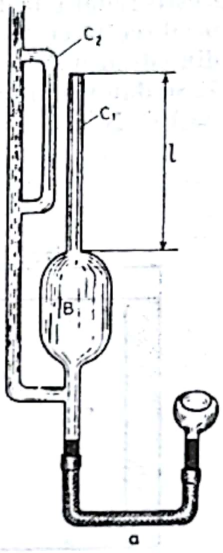


Fig. 2.1.9



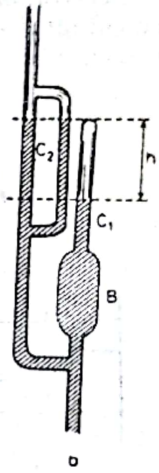


Fig. 2.1.10

2.1.10. În figura 2.1.10 se dă schema unui manometru cu compresiune (joja Mac-Leod) pentru măsurarea presiunilor mici. Care va fi presiunea măsurată, dacă se cunosc următoarele mărimi: volumul vasului B, $V_0 = 13 \cdot 10^{-5}$ m^3, diametrul interior al capilarelor c_1, c_2, $d = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ m, diferența de nivel în capilare, $h = 23 \cdot 10^{-3}$ m ? Nivelul mercurului în capilarul c_2 coincide cu capătul capilarului c_1 (metoda scării pătratice).

2.1.11. Cu un manometru cu compresiune (la care se folosește metoda scării pătratice) trebuie măsurată presiunea pînă la 13,33 N/m^2 (0,1 torr). Volumul balonului manometrului poate avea valoarea maximă $V_0 = 15 \cdot 10^{-5}$m^3, iar lungimea maximă a capilarului nu poate depăși valoarea $l = 0{,}2$ m. Să se afle secțiunea minimă a capilarului care poate fi folosit la construcția acestui manometru.

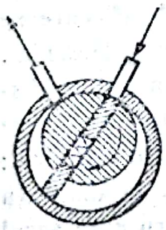


Fig. 2.1.13

2.1.12. La ce distanță de capătul capilarului manometrului din problema precedentă se va afla diviziunea corespunzătoare presiunii de $5 \cdot 10^{-5}$ torr ?

2.1.13. O pompă rotativă, cu palete pe rotor, pentru obținerea vidului preliminar (pînă la 10^{-3} torr), este redată schematic în figura 2.1.13. Cunoscînd volumul $V = 10^{-1}$ m^3 al incintei de vidat, în care se află aer la presiunea

atmosferică, $p_0 = 760$ torr și volumul de lucru al pompei la o rotație, $v = 2 \cdot 10^{-5}$ m³, să se afle numărul de rotații efectuate de pompă pentru a realiza o presiune finală $p = 7{,}6 \cdot 10^{-2}$ torr.

2.1.14. Schimbînd sensul de rotație al pompei de previd, aceasta devine compresor. Să se afle numărul de rotații efectuate de pompa din problema precedentă pentru a crește presiunea din incintă de două ori. Presiunea inițială p_0 este cea atmosferică.

2.1.15. Într-un tub orizontal, de secțiune $S = 10^{-4}$ m² și lungime $l = 0{,}5$ m, se află o coloană de mercur de lungime $h = 10^{-2}$ m, ce separă tubul în două părți egale. În cele două părți ale tubului se află aer la presiunea $p_0 = 10^5$ N/m². Tubul începe să se rotească în jurul unui ax vertical ce trece prin unul din capetele tubului, astfel că mercurul se deplasează pe distanța $d = 0{,}05$ m. Cu ce turație este rotit tubul?

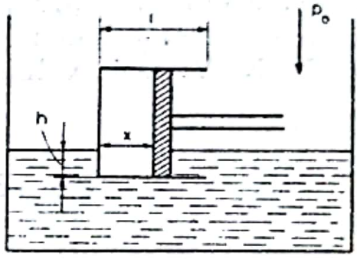


Fig. 2.1.16

2.1.16. Într-un vas cu apă se cufundă un vas cubic cu piston mobil, avînd greutatea G și latura l (fig. 2.1.16). Presiunea inițială a aerului în cilindru este egală cu presiunea atmosferică normală. Să se determine adîncimea h pînă la care se cufundă sistemul în apă și distanța x dintre pereții verticali, dacă $G < l^3 \rho g$ (ρ = densitatea apei din vas).

2.2. LEGEA TRANSFORMĂRII IZOBARE

2.2.1. Să se reprezinte grafic, în coordonatele (p, V), (p, T), (V, T), izobarele: $p = p_1 = \text{const.}$, $p = 4p_1 = \text{const.}$, pentru $\nu = 1$ kmol și $\nu = 2$ kmol de gaz.

2.2.2. Volumul unui gaz se mărește cu $\frac{1}{400}$ din valoarea inițială dacă temperatura sa se ridică cu 1°C la presiune constantă; care este temperatura inițială pentru ca să fie posibil acest proces?

2.2.3. La încălzirea cu $\Delta T = 1$ K a unui gaz, la presiune constantă, volumul său se mărește de trei ori. Pentru ce temperatură este posibil acest proces?

2.2.4. Un termometru cu gaz la presiune constantă este format dintr-un balon prevăzut cu un tub gradat, deschis la capăt, în care se află o picătură de mercur (fig. 2.2.3). Volumul balonului este $V_B = 15 \cdot 10^{-5}$ m³, iar volumul unei diviziuni a tubului $v = 5 \cdot 10^{-7}$ m³. La temperatura $t = 10$°C, picătura de mercur stă în dreptul diviziunii $n = 20$. 1) Între ce limite poate fi măsurată temperatura cu acest termometru, dacă tubul are $N = 100$ diviziuni? Se neglijează dilatările balonului, mercurului și tubului. 2) Să se compare

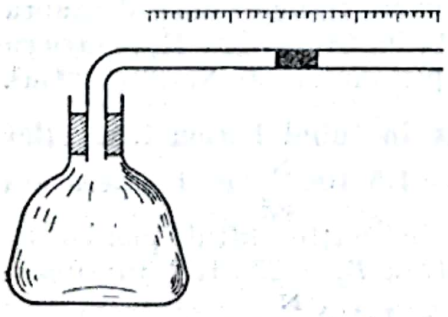


Fig. 2.2.3

eroarea de măsurare a temperaturii de 80°C, cu acest termometru și cu un termometru care are precizia $\delta t = 0{,}1°C$.

2.2.5. Într-un tub subțire, închis la ambele capete, aflat în poziție orizontală, se află aer în condiții normale de presiune și temperatură. Tubul este împărțit în două părți cu ajutorul unui piston care se mișcă fără frecări, astfel că $V_2 = 2V_1$. La ce temperatură trebuie adus aerul, aflat în cele două compartimente, pentru ca, în final, pistonul să se afle la jumătatea tubului? Gazul schimbă căldura la presiune constantă.

2.2.6. Un balon de sticlă de volum $V = 5 \cdot 10^{-5}$ m³, umplut cu aer la temperatura $T_1 = 573$ K, este în legătură cu un vas ce conține mercur. Să se determine masa de mercur ce intră în balon, dacă acesta este răcit la $T_2 = 379$ K. Variația volumului balonului se neglijează.

2.3. LEGEA TRANSFORMĂRII IZOCORE

2.3.1. Într-un vas prevăzut cu supapă de siguranță cu resort se află aer în condiții normale. Pînă la ce temperatură poate fi încălzit vasul astfel ca aerul să nu iasă prin supapă, dacă resortul are o constantă elastică $k = 10^5$ N/m și este comprimat cu $\Delta x = 3 \cdot 10^{-3}$ m, iar suprafața supapei este $S = 10^{-3}$ m²? Dilatarea se neglijează.

2.3.2. În figura 2.3.2 este redat schematic cel mai simplu termometru cu gaz la volum constant. Manometrul termometrului indică presiunea $p_1 = 1{,}5 \cdot 10^5$ N/m² într-o încăpere în care temperatura este 22°C. Cînd termometrul a fost scos afară, manometrul său indica presiunea $p_2 = 1{,}2 \cdot 10^5$ N/m². Care este temperatura aerului din exterior, dacă presiunea atmosferică este normală? Se neglijează dilatările.

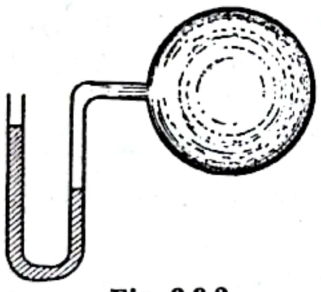


Fig. 2.3.2

2.3.3. Un manometru cu mercur indică presiunea $p_1 = 10^5$ N/m² la temperatura $T_1 = 300$ K. La temperatura $T_2 = 350$ K, el indică $p_2 = 0{,}75 \cdot 10^5$ N/m². Cu cît trebuie mărită presiunea asupra mercurului din vas pentru ca manometrul să indice tot p_1?

2.3.4. Într-un cilindru cu piston se află aer la presiunea $p_1 = 2 \cdot 10^5$ N/m² și temperatura $T_1 = 300$ K. Să se afle masa m ce trebuie pusă deasupra pistonului, cînd gazul din cilindru a fost încălzit pînă la $T_2 = 333$ K, pentru ca volumul gazului să rămînă neschimbat. Secțiunea pistonului este $S = 30 \cdot 10^{-4}$ m².

2.3.5. Un barometru cu mercur, avînd gaz în tubul barometric, aflat într-un ascensor imobil, indică presiunea $p_1 = 1{,}5 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}$ la temperatura $T_1 = 318$ K. Cu ce accelerație trebuie să se miște liftul pentru ca barometrul să indice aceeași presiune la temperatura $T_2 = 283$ K? Presiunea atmosferică în cabină rămîne neschimbată: $p_0 = 1 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2}$.

Scanned with OKEN Scanner

2.3.6. Coloana cu mercur a unui barometru, montat la bordul unei rachete, înainte de lansare, are lungimea $h_1 = 76 \cdot 10^{-2}$ m. În timpul zborului vertical cu accelerația $a = 5$ m/s², coloana de mercur are lungimea $h_2 = 68 \cdot 10^{-2}$ m. De cîte ori a crescut temperatura în rachetă? Se consideră: $g = 10$ m/s².

2.3.7. Folosind legile transformărilor simple pentru gazele perfecte, să se arate egalitatea dintre coeficientul de dilatare izobară α și coeficientul termic al presiunii β.

2.4. TRANSFORMAREA GENERALĂ

2.4.1. Un tub vertical, închis la ambele capete, conține aer la temperatura T_1. În tub se află un piston care se poate mișca fără frecări, ce separă aerul în două părți de volume $V_1 = n V_2$ (fig. 2.4.1). Deasupra pistonului și sub piston se află aceeași masă de gaz. Cum se va modifica raportul dintre volume, dacă temperatura sistemului devine T_2? Să se calculeze valoarea numerică a raportului pentru: $T_1 = 303$ K, $T_2 = 353$ K, $n = 2$.

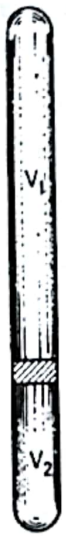


Fig. 2.4.1

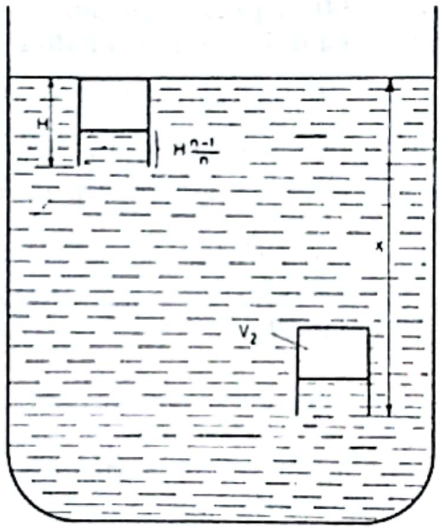


Fig. 2.4.2

2.4.2. Un pahar cu pereții foarte subțiri, de înălțime H, plutește în apă, astfel că fundul său este exact la suprafața liberă a apei din vas, iar apa în pahar ocupă a $1/n$-a parte din volumul paharului (fig. 2.4.2). Același pahar, conținînd aer, este cufundat cu gura în jos în apă. La ce adîncime x paharul va fi în suspensie? Temperatura aerului ambiant este T_1, a apei T_2, iar presiunea atmosferică este p.

2.4.3. Într-un vas cilindric, așezat orizontal, se află un piston termoizolant care se poate mișca fără frecări. Pistonul împarte vasul în două părți, în care se află aer la aceeași temperatură T, avînd volumele, respectiv, presiunile: $V_1 = 10^{-3}$ m³, $p_1 = 2 \cdot 10^5$ N/m², $V_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ m³, $p_2 = 1 \cdot 10^5$ N/m². Cu cît se va deplasa pistonul, dacă îl lăsăm liber și încălzim gazele pînă la temperaturile $T_1 = 500$ K, $T_2 = 400$ K, secțiunea vasului fiind $S = 2 \cdot 10^{-3}$ m²?

Scanned with OKEN Scanner

2.4.4. Într-un vas cilindric orizontal, deschis la capete, se află două pistoane legate între ele printr-un fir care suportă o tensiune $F = 50$ N. Pistoanele se pot mișca fără frecare și au secțiunea $S = 10^{-3}$ m². Presiunea și temperatura aerului între pistoane și în afara lor au aceleași valori, egale cu $p_0 = 10^5$ N/m², $T = 300$ K. Pînă la ce temperatură T_1 trebuie încălzit aerul dintre pistoane pentru ca firul să se rupă?

2.4.5. Doi cilindri orizontali, de secțiuni $S_1 = 3 \cdot 10^{-2}$ m² și $S_2 = 1 \cdot 10^{-2}$ m², au pistoanele cuplate rigid cu ajutorul unei tije (fig. 2.4.5). În poziția inițială a pistoanelor, $V_1 = 6 \cdot 10^{-3}$ m³, $V_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ m³, iar în interiorul cilindrilor și în exterior se află aer la presiunea $p_0 = 10^5$ N/m² și temperatura $T = 300$ K. Primul cilindru este încălzit la $T_1 = 500$ K. Să se afle: 1) presiunile în cilindri la echilibru; 2) deplasarea pistoanelor; 3) forța de compresiune din tijă.

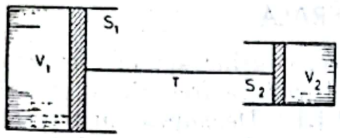


Fig. 2.4.5

2.4.6. Un balon pentru sondarea atmosferei a fost umplut cu gaz la temperatura $T_1 = 300$ K pînă la presiunea $p_1 = 1{,}05 \cdot 10^5$ N/m². Cînd balonul s-a ridicat la înălțimea dată, volumul balonului a crescut cu $n = 5\%$, diferența între presiunea din interiorul balonului și exterior fiind $\Delta p = 5 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Considerînd echilibrul termic între balon și aerul exterior, aflat la presiunea $p_0 = 0{,}8 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, să se afle temperatura la această înălțime.

2.4.7. În figura 2.4.7 sînt reprezentate două transformări ciclice ale unui gaz ideal. Să se reprezinte aceste cicluri în coordonatele (p, V), (p, T), respectiv (p, T) și (V, T).

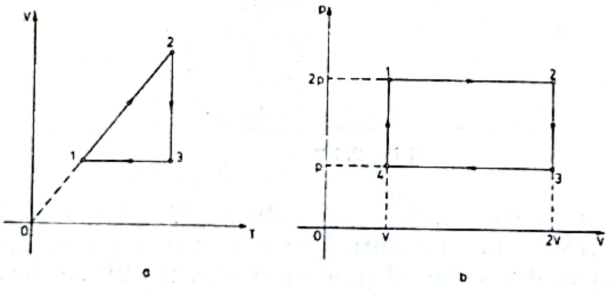


Fig. 2.4.7

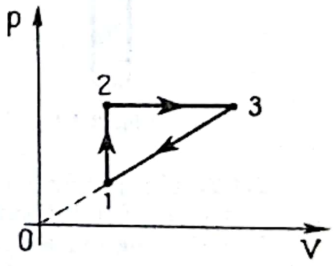


Fig. 2.4.8

2.4.8. Un gaz perfect suferă o transformare ciclică, reprezentată în figura 2.4.8. Să se determine temperatura gazului, T_3, în starea *3*, cunoscînd temperaturile gazului, T_1 și T_2, în stările *1* și *2*.

2.4.9. Un compresor pompează aerul atmosferic într-un recipient de oțel de volum $V = 1$ m³. Debitul compresorului este $D = 2$ m³/min, aerul absorbit are temperatura $T_1 = 260$ K, presiunea este $p_0 = 10^5$ N/m², iar rezervorul se află la temperatura $T_2 = 300$ K. În cît timp presiunea din recipient ajunge la $p_2 = 10^7$ N/m²?

2.4.10. Apa din rezervoarele de balast ale unui submarin este evacuată cu ajutorul aerului comprimat aflat într-o butelie de oțel. Butelia are volumul $V = 0{,}5$ m³, presiunea $p = 10^7$ N/m² și temperatura $T = 300$ K. Ce volum de apă poate fi evacuat, dacă submarinul se află la adîncimea $h = 20$ m, temperatura apei de mare fiind $T_2 = 286$ K, iar densitatea ei $\rho = 1{,}03 \cdot 10^3$ kg/m³ ? Presiunea atmosferică este $p_0 = 10^5$ N/m².

2.5. ECUAȚIA DE STARE

2.5.1. Un gaz necunoscut, de masă $m_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ kg, aflat într-un vas la temperatura $T_1 = 300$ K, determină o presiune $p_1 = 0{,}5 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. O masă $m_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ kg de hidrogen (H_2) în același vas, la temperatura $T_2 = 333$ K, produce o presiune $p_2 = 4{,}4 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Să se indentifice gazul aflat în vas.

2.5.2. Un compresor absoarbe aer la presiunea atmosferică normală și temperatura $T_1 = 270$ K și îl introduce într-un rezervor de volum $V_2 = 1{,}5$ m³, menținut la temperatura constantă $T_2 = 318$ K. Cîte curse trebuie să facă pistonul pentru ca presiunea să crească în rezervor la $p_2 = 3 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, dacă volumul la o cursă a compresorului este $V_1 = 4 \cdot 10^{-3}$ m³ ?

2.5.3. Un cilindru de volum $V = 5 \cdot 10^{-2}$ m³ este împărțit în două părți egale, cu ajutorul unui filtru semipermeabil. În prima jumătate a vasului se află o masă $m_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ kg de hidrogen, iar în a doua, $\nu_2 = 10^{-3}$ kmol de azot. Să se afle presiunea în cele două compartimente ale vasului, dacă filtrul permite trecerea numai a hidrogenului. Temperatura întregului vas este aceeași, $T = 400$ K.

2.5.4. Într-un manometru cu mercur, la care distanța de la nivelul mercurului din vas pînă la capătul închis al tubului este L, a pătruns o bulă de aer. Pentru a putea fi folosit în continuare la măsurarea presiunii, acest manometru a fost comparat cu unul exact, în scopul stabilirii unei corecții. S-a constatat că la temperatura T_1 și la presiunea atmosferică p_0, manometrul de comparat indica o înălțime barometrică h_1. Să se afle corecția p care trebuie adăugată la indicațiile manometrului pentru ca acesta să poată fi folosit la orice temperatură.

2.5.5. Două incinte de volume $V_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ m³ și $V_2 = 10^{-2}$ m³, aflate la aceeași temperatură $T = 300$ K, comunică între ele printr-un tub subțire cu robinet (fig. 2.5.5). În incinta *1*, presiunea aerului este $p_1 = 2 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, iar în incinta *2* este $p_2 = 3 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Se deschide robinetul. Temperatura se menține aceeași. Se închide robinetul, iar incinta *2* este răcită la $T_2 = 273$ K. Să se afle : 1) masa aerului din dispozitiv ; 2) masa aerului din fiecare incintă după deschiderea robinetului ; 3) presiunea finală în cele două vase.

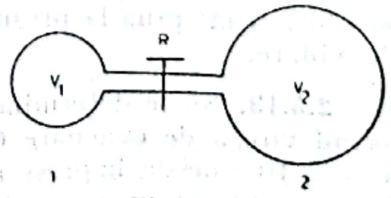


Fig. 2.5.5

2.5.6. Un vas cilindric orizontal, închis la capete, este împărțit de un piston, care se poate mișca fără frecare, în două compartimente. Într-un compartiment se află $m_1 = 4 \cdot 10^{-3}$ kg de hidrogen, iar în celălalt $m_2 = 16 \cdot 10^{-3}$ kg de oxigen. Cîte procente din volumul total al cilindrului este ocupat de hidrogen ?

2.5.7. Un cilindru orizontal, de volum $V = 6 \cdot 10^{-3}$ m³, este împărțit în două compartimente de un piston termoizolant, care se poate deplasa fără frecări. Inițial, pistonul se află în echilibru mecanic. Într-un compartiment, aflat la temperatura $T_1 = 300$ K, se află $\nu_1 = 4 \cdot 10^{-3}$ kmol de gaz. În celălalt se află $\nu_2 = 6 \cdot 10^{-3}$ kmol din alt gaz, la temperatura $T_2 = 400$ K. Să se afle : 1) volumele ocupate de cele două gaze ; 2) temperaturile la care pistonul se află la jumătatea cilindrului, presiunea rămînînd neschimbată.

2.5.8. Un cilindru orizontal, închis la capete, este împărțit în două compartimente de un piston termoizolant, mobil fără frecare. Inițial, pistonul se află în echilibru mecanic, iar raportul volumelor celor două compartimente este $V_1/V_2 = 4$, la temperatura $T_1 = 300$ K. 1) Cu cîte grade trebuie răcit un compartiment iar celălalt încălzit, pentru ca $V_1/V_2 = 1$? 2) De cîte ori crește presiunea ?

2.5.9. Într-un vas închis, de volum $V = 2 \cdot 10^{-3}$ m³, se află aer la temperatura $T = 300$ K și presiunea $p = 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. În vas se introduce eter ($C_2H_5OC_2H_5$). După ce eterul se evaporă în întregime, presiunea în vas devine $p' = 1{,}5 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Să se afle cantitatea de eter introdusă în vas.

2.5.10. Într-un vas de volum $V = 10^{-3}$ m³ se află o masă $m = 2 \cdot 10^{-3}$ kg de vapori de iod. La temperatura $T = 1\,273$ K, presiunea în vas este $p_a = 0{,}92 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Să se afle gradul de disociere a iodului molecular, I_2, în atomi de iod, I (numim *grad de disociere* raportul dintre numărul moleculelor disociate și numărul total de molecule), știind că $\mu_{I_2} = 254 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$.

2.5.11. Să se stabilească dependența dintre presiunea p din interiorul unei incinte care se videază și timpul de vidare t. Volumul incintei este V, iar presiunea inițială p_0. Vidarea se face cu o pompă a cărei viteză de evacuare C nu depinde de presiune. Se consideră, de asemenea, că tuburile de racord dintre pompă și incintă nu influențează viteza de evacuare.

Observație. Numim *viteză de evacuare*, $C = \frac{dV}{dt}$, volumul de gaz evacuat de pompă în unitatea de timp.

2.5.12. O incintă de volum $V = 1$ m³ este vidată cu ajutorul unei pompe de difuzie, care are viteza de evacuare $C = 10^{-1}$ m³/s, de la presiunea $p_1 = 1{,}995$ N/m² pînă la presiunea $p_2 = 1{,}995 \cdot 10^{-3}$ N/m². Să se afle timpul τ de vidare.

2.5.13. Să se determine timpul τ necesar unei pompe de vid preliminar, avînd viteza de evacuare $C = 10^{-3}$ m³/s, pentru a vida o incintă de volum $V = 5 \cdot 10^{-2}$ m³ de la presiunea $p_0 = 10^5$ N/m² pînă la presiunea $p = 1{,}33$ N/m². Presiunea limită a pompei este $p_{lim} = 0{,}133$ N/m².

Scanned with OKEN Scanner

2.5.14. O incintă de volum $V = 1{,}5$ m³ este racordată la o pompă de difuzie cu ajutorul unei conducte de racord, de rază $r = 25 \cdot 10^{-3}$ m și lungime $l = 0{,}5$ m. Viteza de evacuare a pompei este $C = 5 \cdot 10^{-2}$ m³/s, iar temperatura incintei este $T = 290$ K. Să se afle: 1) viteza de evacuare a incintei, $C' = \frac{dV'}{dt}$; 2) timpul τ în care presiunea în incintă scade de la $p_1 = 1{,}33$ N/m² la $p_2 = 1{,}33 \cdot 10^{-3}$ N/m²; 3) de cîte ori scade timpul de vidare dacă se mărește diametrul conductei de racord, astfel ca rezistența la curgere a gazului prin ea să poată fi neglijată?

Observație. În condițiile de vid ($\lambda \ll 2r$), masa de gaz ce trece într-o secundă printr-o conductă, la capetele căreia se menține presiunea p_1 respectiv p_2, se calculează după formula lui Knudsen, $m = \sqrt{\mu/RT}(p_1 - p_2) \cdot \frac{1}{W}$, unde $W = (3/4\sqrt{2\pi})l/r^3$ și poartă numele de *rezistență la curgere* a conductei.

2.5.15. Temperatura între geamurile unei ferestre variază liniar de la $T_1 = 250$ K la $T_2 = 300$ K. Să se afle masa de aer cuprinsă în interiorul ferestrei, dacă presiunea este normală, iar volumul ferestrei este $V = 8{,}31$ m³.

2.5.16. Într-un cilindru cu piston, ce conține aer la temperatura $T_0 = 273$ K și presiunea $p_0 = 1{,}33 \cdot 10^5$ N/m², se află un barometru cu mercur, avînd secțiunea tubului $S = 10^{-4}$ m². Deasupra mercurului din barometru se află hidrogen, astfel că el indică inițial o înălțime barometrică $h_1 = 0{,}7$ m. În urma mișcării pistonului, aerul din cilindru este supus unor transformări, indicate în figura 2.5.16. Cunoscînd presiunea aerului în starea 2, $p_2 = 8 \cdot 10^4$ N/m², înălțimea barometrică în stările 2, 3, și 4, $h_2 = 0{,}4$ m, $h_3 = 0{,}5$ m, $h_4 = 0{,}45$ m și considerînd sistemul barometru-aer în echilibru termic, să se determine: *a*) masa de hidrogen; *b*) temperatura T_3; *c*) presiunea hidrogenului în starea 4.

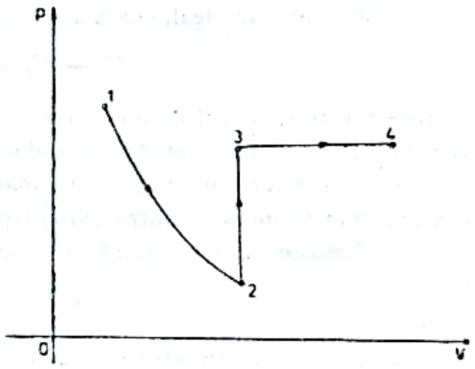


Fig. 2.5.16

CAPITOLUL 3

PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII

Primul principiu al termodinamicii introduce ca funcție de stare *energia internă*, astfel că pentru un proces elementar, ea este egală cu

$$dU = dQ - dL, \tag{3.1}$$

în care dQ este cantitatea de căldură schimbată de sistem, iar dL lucrul mecanic efectuat de acesta.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un proces finit, relația (3.1) ia forma :

$$U_2 - U_1 = Q - L, \tag{3.2}$$

în care, prin convenție, considerăm mărimile din relația de mai sus algebric, în sensul că $Q > 0$ reprezintă cantitatea de căldură primită de sistem de la corpurile exterioare, iar $Q < 0$ — cantitatea de căldură cedată de sistem corpurilor exterioare. În mod asemănător, $L > 0$ reprezintă lucrul mecanic efectuat de sistem, iar $L < 0$ — lucrul mecanic produs de corpurile exterioare asupra sistemului.

Toate mărimile din relația (3.2) se măsoară în aceleași unități de măsură, jouli, calorii kilogrammetri (1 cal = 4,18 J, 1 kcal = 426,8 kgm), deoarece atît lucrul mecanic cît și cantitatea de căldură măsoară energia care se transmite de la un sistem la altul. Ambele mărimi depind de natura procesului, dar nu pot caracteriza starea sistemului.

Lucrul mecanic elementar în cazul interacțiilor pur mecanice este

$$\mathrm{d}L = p\ \mathrm{d}V, \tag{3.3}$$

în care p este presiunea sistemului, iar $\mathrm{d}V$ variația de volum determinată de deplasarea corpurilor exterioare.

Ținînd seama de relația (3.3), primul principiu al termodinamicii mai poate fi scris sub forma :

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\ \mathrm{d}V. \tag{3.4}$$

Pentru un gaz ideal, energia internă depinde numai de temperatură,

$$U_2 - U_1 = \nu C_V(T_2 - T_1) = Mc_V(T_2 - T_1), \tag{3.5}$$

în care ν este numărul de moli de gaz, C_V — căldura molară la volum constant, M — masa de gaz, iar c_V — căldura specifică la volum constant.

Pentru diverse procese termodinamice, dacă considerăm ca sistem fizic gazul ideal, există următoarele formulări pentru primul principiu al termodinamicii.

1. Transformarea izocoră (V = const.) :

$$L = 0,\ Q = \nu C_V(T_2 - T_1),\ U_2 - U_1 = Q. \tag{3.6}$$

2. Transformarea izobară (p = const.) :

$$L = p(V_2 - V_1),\ Q = \nu C_p(T_2 - T_1), \qquad U_2 - U_1 = \nu C_V(T_2 - T_1). \tag{3.7}$$

3. Transformarea izotermă (T = const.) :

$$L = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1},\ U_2 - U_1 = 0,\ Q = L. \tag{3.8}$$

4. Transformarea adiabatică :

$$Q = 0, \quad L = \frac{p_1V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right] = \frac{\nu RT}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$$

sau în variabile (p, V) :

$$L = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2), \tag{3.9}$$

în care γ este exponentul adiabatic $\left(\gamma = \frac{C_p}{C_V}\right)$.

5. Transformarea politropă (C = const.) :

$$Q = \nu C(T_2 - T_1) = \nu C_V(T_2 - T_1)\frac{n - \gamma}{n - 1},\ L = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{n - 1}, \tag{3.10}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$U_2 - U_1 = \nu C_V (T_2 - T_1),$$

în care n este indicele politropic.

Căldurile molare la volum și respectiv, la presiune constantă, pentru un gaz ideal biatomic, sînt egale cu

$$C_V = \frac{5}{2} R, \quad C_p = \frac{7}{2} R, \tag{3.11}$$

în care $R = 8{,}31 \cdot 10^3$ J/kmol·K este constanta universală a gazelor.

Aplicarea jacobienilor în termodinamică. Orice derivată parțială se poate retranscrie sub formă de jacobian, astfel:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right) C = \frac{[A, C]}{[B, C]}. \tag{3.12}$$

Jacobienii au următoarele proprietăți:

$$\begin{aligned} &[A, A] = 1, \\ &[A, B] = -[B, A], \\ &\frac{[A, B]}{[A, B]} = 1, \\ &\frac{[E, F]}{[A, B]} = \frac{[E, F]\,[C, D]}{[C, D]\,[A, B]}. \end{aligned} \tag{3.13}$$

3.1. LUCRUL MECANIC ȘI CANTITATEA DE CĂLDURĂ

3.1.1. Într-un cilindru cu piston se află un gaz. Asupra pistonului se exercită o forță de 500 N și o presiune exterioară de 2 atm. Să se calculeze lucrul mecanic primit de gaz dacă suprafața pistonului este de 3 dm², acesta deplasîndu-se pe o distanță de 10 cm sub acțiunea forțelor exterioare.

3.1.2. În problema precedentă, inițial, pistonul se deplasează numai datorită presiunii exterioare. Ulterior, el revine în starea inițială, după care acționează forța exterioară. Să se calculeze lucrul mecanic efectuat de gaz.

3.1.3. O minge de cauciuc are raza de 20 cm. Sub acțiunea unei presiuni exterioare de 2 atm, raza se micșorează cu 2 cm. Care este lucrul mecanic primit de mingea de cauciuc?

Notă. Probleme referitoare la cantitatea de căldură, vezi paragraful 1.2.

3.2. APLICAREA PRIMULUI PRINCIPIU AL TERMODINAMICII LA PROCESELE TERMODINAMICE FUNDAMENTALE: IZOCORE, IZOBARE, IZOTERME, ADIABATICE ȘI POLITROPE

3.2.1. O cantitate de 2 g de azot se află la presiunea de 2 atm și la temperatura de 27°C. După ce gazul se dilată izobar, ocupă un volum de 8,31 l. Să se determine cantitatea de căldură cedată gazului pentru a se dilata, variația energiei interne și lucrul mecanic efectuat de gaz prin dilatare.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.2. Un metru cub de hidrogen se află la presiunea de 1 atm. Să se calculeze lucrul mecanic efectuat și cantitatea de căldură primită prin dublarea izotermică a volumului hidrogenului.

3.2.3. Să se calculeze lucrul mecanic și cantitatea de căldură primită pentru dilatarea izotermă, la temperatura de 47°C, a 32 g oxigen, de la presiunea de 2 atm la presiunea de 1 atm.

3.2.4. Un mol de gaz biatomic, aflat la temperatura de 27°C, se dilată adiabatic, în starea finală volumul fiind de trei ori mai mare decît în starea inițială. Să se calculeze lucrul mecanic efectuat prin dilatare și variația energiei interne a gazului.

3.2.5. În ce caz lucrul mecanic de comprimare a unui gaz ideal biatomic de la 5 l la 1 l este mai mic, adiabatic sau izoterm ? Pentru ce raport al presiunilor p_2/p_1, comprimarea nu mai depinde de tipul transformării ?

3.2.6. Într-un cilindru cu piston care se mișcă fără frecare se află un gaz ideal biatomic. În starea inițială, gazul ocupă un volum de 1 l, la presiunea de 2 atm, avînd temperatura de 27°C. Comprimînd izoterm gazul pînă la o presiune de zece ori mai mare decît presiunea inițială, să se calculeze volumul final al gazului, lucrul mecanic și cantitatea de căldură schimbată de sistem cu exteriorul.

În continuare, se destinde gazul adiabatic pînă ajunge la presiunea inițială. Să se calculeze volumul gazului, variația de temperatură, lucrul mecanic efectuat de gaz și variația energiei interne a gazului.

Printr-o transformare izobară se ajunge în starea inițială. Să se determine variația energiei interne a gazului, ca și lucrul mecanic și cantitatea de căldură schimbată de gaz cu exteriorul.

3.2.7. Un gaz ideal biatomic se află în starea inițială caracterizată de parametrii : $p_1 = 1$ atm, $V_1 = 2$ l și $T_1 = 400$ K. În starea finală, gazul are parametrii : $p_5 = 1$ atm, $V_5 = 3$ l, $T_5 = 300$ K. Din starea inițială în starea finală se poate ajunge prin trei transformări distincte : *a*) pe drumul *1—4—5* (vezi fig. 3.2.7), *b*) pe drumul *1—2—5* și *c*) pe drumul *1—3—5*, în care *1—2* este o transformare izotermă, iar *1—3* o transformare adiabatică. Să se calculeze pentru cele trei cazuri, lucrul mecanic și cantitatea de căldură schimbată de gaz cu mediul înconjurător. Să se arate că indiferent de drumul ales, variația energiei interne este aceeași.

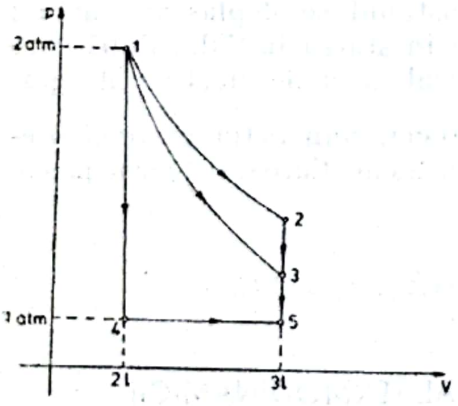


Fig. 3.2.7

3.2.8. Pe baza primului principiu al termodinamicii, să se stabilească ecuația de stare pentru o transformare politropă (transformarea în decursul căreia căldura molară a sistemului rămîne constantă). Să se arate că la limită, transformarea politropă conține toate celelalte transformări cunoscute.

3.2.9. Un metru cub de gaz biatomic, aflat la presiunea de 5 atm și la temperatura de 27°C, printr-o transformare politropă se dilată, dublîndu-și

Scanned with OKEN Scanner

volumul. Să se determine presiunea finală a gazului, lucrul mecanic și cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul înconjurător, cît și variația energiei interne a gazului, dacă indicele politropic n este egal cu 1,32.

3.2.10. O cantitate de 32 g de oxigen se află la presiunea de 1 atm și temperatura de 27°C. După destinderea izotermă a oxigenului, presiunea finală scade de patru ori. Printr-o transformare adiabatică și o transformare izobară, oxigenul revine în starea inițială. Să se determine lucrul mecanic efectuat de gaz în acest ciclu.

3.2.11. O cantitate de 4 kg de hidrogen se află la temperatura de 27°C și la presiunea de 8,31 atm. Se comprimă adiabatic hidrogenul pînă la o presiune p_2, după care se lasă gazul să se destindă izoterm. Să se determine parametrii hidrogenului, dacă variația energiei interne, în transformarea adiabatică, este egală cu $25 \cdot 10^5$ J și egală cu cantitatea de căldură cedată gazului în dilatarea izotermă.

3.2.12. Într-un volum de 8,31 m³ se află o cantitate de 2 kg de hidrogen la presiunea de 6 atm. Gazul se dilată izoterm din starea *1* în starea *2* (vezi fig. 3.2.12), efectuînd un lucru mecanic de $8{,}31 \cdot 10^5$ J. După aceasta, gazul se comprimă adiabatic pînă în starea *3*, consumînd un lucru mecanic egal cu lucrul mecanic efectuat prin destinderea izotermă. Să se determine parametrii termodinamici ai gazului în stările *2* și *3*, cantitatea de căldură schimbată în aceste transformări și variația energiei interne a gazului.

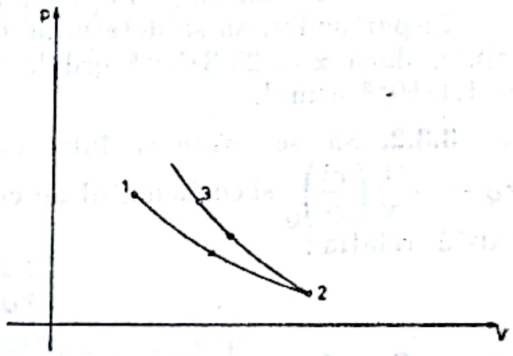


Fig. 3.2.12

3.2.13. Un gaz biatomic se comprimă printr-o transformare politropă, de la un volum de 8,31 m³ la un volum de 4 m³, presiunea variind de la 2 atm la 6 atm. Să se calculeze cantitatea de căldură schimbată de sistem cu exteriorul, variația energiei interne și lucrul mecanic efectuat de piston, dacă temperatura finală a gazului este egală cu 400 K.

3.2.14. Printr-o transformare politropă, volumul unui gaz biatomic scade de la 8 m³ la 2 m³, presiunea crescînd de opt ori. Să se determine căldura molară a gazului.

3.2.15. O cantitate de 2 kg de azot este comprimată, printr-un proces politrop, astfel încît raportul presiunilor este $p_1/p_2 = 5$. Să se determine cantitatea de căldură schimbată de gaz cu exteriorul, dacă temperatura finală a gazului este 27°C, indicele politropei $n = 1{,}7$, iar căldura specifică la presiune constantă a azotului este egală cu 1 040 J/kg·K.

3.2.16. Se încălzește politrop o cantitate de 0,2 kmol de gaz biatomic ideal, de la temperatura de 200 K la temperatura de 600 K, consumîndu-se o cantitate de căldură egală cu $4 \cdot 10^5$ J. Să se determine indicele politropei.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.17. Comprimînd un gaz ideal biatomic pe o politropă cu indicele $n = 1{,}5$, se consumă o cantitate de căldură egală cu 200 J. Să se determine variația energiei interne a gazului și lucrul mecanic consumat din exterior.

3.2.18. Comprimînd 1 kg de oxigen pe o politropă cu indicele $n = 1{,}2$, se efectuează un lucru mecanic egal cu $-8{,}31 \cdot 10^5$ J. Să se determine variația energiei interne a gazului și cantitatea de căldură cedată, dacă căldura specifică la volum constant a oxigenului este egală cu 914 J/kg·K.

3.2.19. Căldura molară a unui gaz ideal biatomic depinde de temperatură după legea $C = a + bT^2$, în care a și b sînt două constante. Să se determine legătura dintre volumul și temperatura gazului. De asemenea, să se calculeze raportul V_1/V_2, dacă temperatura crește de la $t_1 = 27°C$ la $t_2 = 227°C$, iar $a = 10^3$ J/kg·K și $b = 10^{-5}$ J/kg·K^3.

3.3. ENERGIA INTERNĂ CA FUNCȚIE DE STARE

3.3.1. Să se stabilească relația dintre coeficientul termic al presiunii β, coeficientul de dilatare în volum α și coeficientul de compresibilitate $\varkappa$.

În particular, să se determine coeficientul termic al presiunii pentru aluminiu, dacă $\alpha = 23{,}8 \cdot 10^{-6}$ grd^{-1}, la 0°C și la presiunea de 1 atm, iar $\varkappa = 1{,}4 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1}.

3.3.2. Să se arate că între coeficientul de compresibilitate adiabatică, $\varkappa_Q = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_Q$ și coeficientul de compresibilitate izotermă, $\varkappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, există relația:

$$\varkappa_Q = \frac{C_V}{C_p}\varkappa_T,$$

în care C_V și C_p sînt căldurile molare la volum, respectiv, la presiune constantă.

3.3.3. Care este condiția ca o transformare adiabatică să coincidă cu o transformare izotermă?

3.3.4. Să se demonstreze identitatea:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \equiv \nu C_p.$$

3.3.5. Se introduce o bucată de cupru într-o incintă perfect nedilatabilă, dar care permite un schimb termic cu exteriorul. Să se determine presiunea la care este supusă incinta, dacă temperatura crește cu 20°C. Coeficientul de dilatare în volum al cuprului este egal cu $5 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}, iar coeficientul de compresibilitate este egal cu $7 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1}.

3.3.6. Să se arate că $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ pentru un gaz ideal.

3.3.7. Să se exprime derivatele parțiale

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p, \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \text{ și } \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$$

în funcție de căldurile molare C_p și C_V.

Scanned with OKEN Scanner

3.4. APLICAREA JACOBIENILOR ÎN TERMODINAMICĂ

3.4.1. Să se demonstreze identitatea

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \equiv -1,$$

folosind proprietăţile jacobienilor.

3.4.2. Să se demonstreze următoarele identităţi:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p.$$

3.4.3. Să se demonstreze identităţile:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right].$$

3.4.4. Să se stabilească egalitatea:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \nu(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p.$$

CAPITOLUL 4

PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII

Randamentul unei maşini termice — prin definiţie — este:

$$\eta = \frac{L}{Q_1}, \tag{4.1}$$

în care L este lucrul mecanic efectuat de maşină într-un ciclu, iar Q_1 cantitatea de căldură primită de maşină într-un ciclu. Relaţia (4.1) mai poate fi scrisă sub forma:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \tag{4.2}$$

în care Q_2 este cantitatea de căldură, în valoare absolută, cedată de maşină într-un ciclu.

Maşinile termice sînt de două tipuri: a) *motoare termice*, care produc lucrul mecanic pe seama unei cantităţi de căldură primite (vezi fig. 4.I, *a*) şi b) *maşini frigorifice*, care iau căldura de la o sursă rece şi o transmit unei surse calde, consumînd lucru mecanic (fig. 4.I, *b*).

Randamentul ciclului Carnot, ciclul format din două izoterme (*1—2* şi *3—4*) şi două adiabate (*2—3* şi *4—1*) (fig. 4.II), este:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \tag{4.3}$$

în care T_1 este temperatura sursei calde, iar T_2 temperatura sursei reci.

Scanned with OKEN Scanner

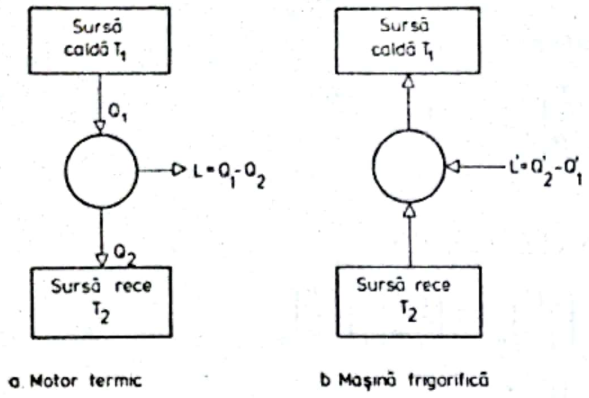


Fig. 4.I

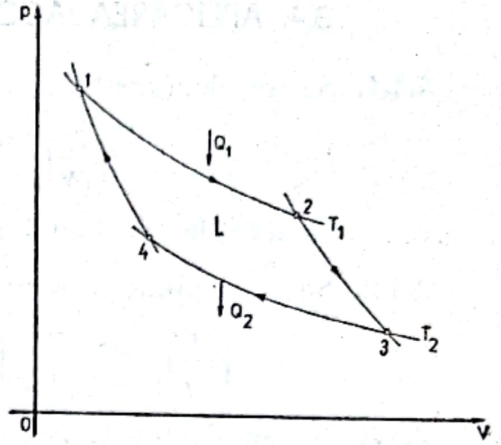


Fig. 4.II

Pe figura 4.II, ca și în toate problemele legate de cicluri, săgeţile trasate pe ciclu indică sensul de parcurgere a ciclului. Dacă sensul lor coincide cu sensul acelor de ceasornic, sensul *direct*, maşina termică este un motor termic. Dacă sensul de parcurgere este invers sensului acelor de ceasornic, sensul *invers*, maşina termică este o maşină frigorifică. Săgeţile trasate perpendicular pe ciclu indică sensul de transmitere a cantităţii de căldură. Dacă săgeata porneşte de la ciclu spre exterior, atunci sistemul cedează căldură. Dacă săgeata porneşte din exterior spre ciclu, atunci sistemul primeşte din exterior căldură.

Principiul al II-lea al termodinamicii introduce o nouă funcţie de stare, *entropia* S, care prin definiţie este:

$$dS \geqslant \frac{dQ}{T}, \tag{4.4}$$

în care T este temperatura absolută a sistemului. Semnul de inegalitate din relaţia (4.4) se referă la procesele ireversibile, iar semnul de egalitate la procesele reversibile. Această scriere se păstrează în mod consecvent în toate relaţiile referitoare la principiul al doilea al termodinamicii.

Combinînd relaţia (4.4) cu expresia matematică a primului principiu al termodinamicii, rezultă relaţia:

$$T\,dS \geqslant dU + p\,dV, \tag{4.5}$$

care poartă numele de *ecuaţia fundamentală a termodinamicii.*

Principiul al doilea al termodinamicii afirmă că variaţia de entropie a unui sistem este egală cu:

$$dS = dS^{(e)} + dS^{(i)} = \frac{dQ}{T} + dS^{(i)} \quad \text{cu} \quad dS^{(i)} \geqslant 0, \tag{4.6}$$

în care $dS^{(e)}$ este variaţia de entropie datorită schimbului de căldură a sistemului cu exteriorul, iar $dS^{(i)}$ variaţia de entropie care are loc în interiorul sistemului datorită proceselor ireversibile.

Din relaţia (4.6) decurg cîteva cazuri particulare deosebit de importante:

$$a)\ \text{sisteme izolate } (dQ = 0) \begin{cases} \text{procese reversibile, } dS = 0,\ S_2 = S_1, \\ \text{procese ireversibile, } dS = dS^{(i)} > 0, \end{cases} \tag{4.7}$$

adică, *entropia oricărui sistem izolat rămîne constantă în cazul proceselor reversibile şi creşte întotdeauna în cazul proceselor ireversibile.* Cum toate procesele naturale sînt procese ireversibile, rezultă că ele decurg în sensul creşterii entropiei ;

b) procese finite,

$$S_2 - S_1 \geqslant \int \frac{dQ}{T}; \tag{4.8}$$

c) procese ciclice,

$$\oint \frac{dQ}{T} \leqslant 0, \tag{4.9}$$

relaţie care poartă numele de *egalitatea* sau *inegalitatea lui Clausius*, după tipul procesului, reversibil sau ireversibil.

Entropia unui mol de gaz perfect, în diverse variabile, se poate exprima astfel :

$$S = C_V \ln p + C_p \ln V + S_0, \tag{4.10}$$

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0 \tag{4.11}$$

sau

$$S = C_p \ln T - R \ln p + S_0. \tag{4.12}$$

Pentru un amestec de gaze perfecte, entropia este dată de relaţia :

$$S = \sum_i \nu_i (S_0^i + C_V^i \ln T + R \ln V_i). \tag{4.13}$$

Metodele termodinamicii sînt : *I.* metoda ciclurilor ; *II.* metoda potenţialelor termodinamice (potenţiale termodinamice, vezi tabelul 4.1).

Potenţialul chimic al componentului i — prin definiţie — este :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,\,p}, \tag{4.14}$$

în care N_i este numărul de particule de tipul i, iar G este entalpia liberă.

Pentru un gaz ideal, potenţialul chimic al componentului i se poate scrie sub forma :

$$\mu_i = \mu_i(T,\ p) + RT \ln x_i, \tag{4.15}$$

în care

$$x_i = \frac{\nu_i}{\sum_i \nu_i} \tag{4.16}$$

este fracţia molară a componentului i.

4.1. CICLUL CARNOT

4.1.1. Să se calculeze randamentul unei maşini care lucrează după un ciclu Carnot generalizat (ciclu format din două izoterme şi două politrope), dacă substanţa de lucru este un gaz perfect.

4.1.2. Se ştie că ciclul Carnot are un randament maxim faţă de oricare alt ciclu care ar lucra între aceleaşi limite de temperatură. Să se arate că randamentul ciclului Carnot este mai mare decît randamentul ciclului Carnot generalizat (v. problema 4.1.1).

Scanned with OKEN Scanner

4.1.3. Să se calculeze randamentul unei maşini care lucrează după ciclurile : *a*) două izoterme şi două izocore ; *b*) două izoterme şi două izobare ; *c*) două izoterme şi două adiabate. Substanţa de lucru este un gaz perfect.

4.1.4. Să se arate că valoarea randamentului ciclului Carnot este mai puternic influenţată de variaţia temperaturii sursei reci în comparaţie cu variaţia temperaturii sursei calde.

4.1.5. O maşină termică care lucrează după un ciclu Carnot, cu temperatura sursei calde $t_1 = 227°C$ şi temperatura sursei reci $t_2 = 27°C$, produce într-un ciclu un lucru mecanic de $4 \cdot 10^3$ J. Să se determine randamentul ciclului şi cantităţile de căldură schimbate de maşină într-un ciclu.

4.1.6. Să se determine randamentul unui ciclu Carnot, dacă raportul de compresie este $\varepsilon = V_4/V_1 = 6$, corpul de lucru fiind gazul ideal (v. fig. 4.II).

4.2. ALTE CICLURI TERMODINAMICE

4.2.1. Să se calculeze randamentul unei maşini care lucrează după un ciclu format din două izobare (p, 2 p) şi două izocore (V, 2 V), dacă substanţa de lucru este un gaz perfect.

4.2.2. Să se determine randamentul unui ciclu format din două izocore şi două adiabate (ciclul Otto, fig. 4.2.2), dacă raportul de compresie este $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = 6$, iar substanţa de lucru este aerul.

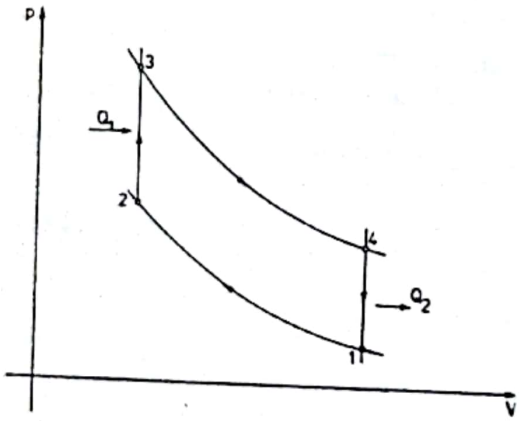


Fig. 4.2.2

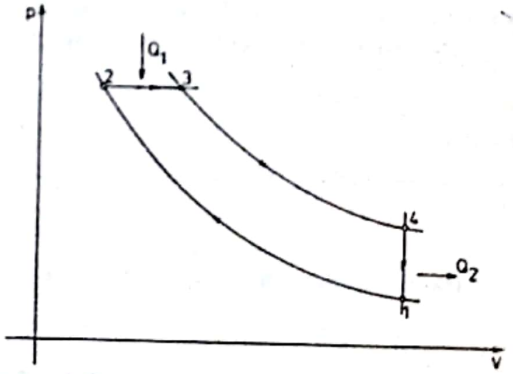


Fig. 4.2.3

4.2.3. Să se calculeze randamentul unui motor termic, care lucrează după un ciclu format din două adiabate, o izobară şi o izocoră (motorul Diesel, fig. 4.2.3), dacă raportul de compresie este $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = 12$, iar coeficientul de destindere adiabatic este $\lambda = \frac{V_3}{V_2} = 2$. Substanţa de lucru este aerul. Să se compare acest randament cu randamentul ciclului Carnot care ar lucra între aceleaşi limite maxime de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

4.2.4. Să se calculeze randamentul unui motor termic care lucrează după ciclul din figura 4.2.4, în care *1—2*, *4—5* sînt transformări adiabate, *2—3* și *5—1* transformări izocore, iar *3—4* o transformare izobară. Se dă raportul de compresie $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = 12$, $\lambda = \frac{p_3}{p_2} = 1{,}6$, iar $\rho = \frac{V_4}{V_3} = 1{,}8$. Substanța de lucru este un gaz ideal biatomic.

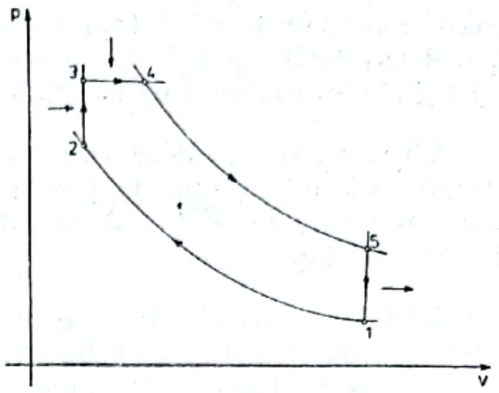


Fig. 4.2.4

4.2.5. Să se calculeze randamentul unui motor termic care lucrează după un ciclu format din două adiabate și două izobare (motorul cu reacție), dacă raportul de compresie este $\varepsilon = \frac{V_1}{V_2} = 5$ și $\gamma = 1{,}4$. Să se compare acest randament cu randamentul ciclului Carnot care ar funcționa între limitele maxime de temperatură.

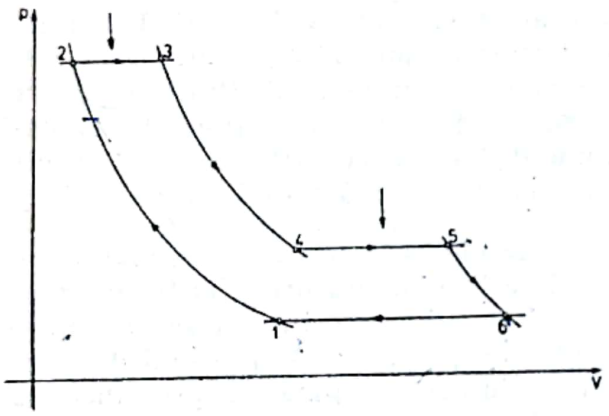


Fig. 4.2.6

4.2.6. Un turbomotor lucrează după ciclul prezentat în figura 4.2.6, în care *1—2*, *3—4* și *5—6* sînt transformări adiabatice. Dacă între temperaturile absolute există relațiile $T_2 = \alpha T_1$, $T_3 = T_5 = \beta T_1$ și $T_4 = \delta T_1$, să se determine randamentul ciclului în funcție de parametrii α, β și δ. Pentru ce valoare a lui α, lucrul mecanic este maxim? Care este valoarea randamentului maxim, în cazul în care $T_1 = 300$ K și $T_3 = 1\,200$ K?

4.3. ENTROPIA

4.3.1. Să se calculeze variația de entropie a 3,2 g oxigen, care se dilată izobar pînă la un volum triplu față de volumul inițial.

4.3.2. Să se calculeze variația de entropie produsă prin dilatarea a 2 g hidrogen de la un volum de 1 l, la temperatura de 300 K, pînă la un volum de 5 l, la temperatura de 400 K.

4.3.3. Să se determine variația de entropie a 1 kmol de gaz perfect biatomic, care se dilată pe politropa $pV^2 = \text{const}$, de la un volum de 1 l la un volum de 2 l. Care este variația de entropie, dacă dilatarea are loc pe o izotermă? Dar pe o adiabată?

4.3.4. Să se calculeze variația de entropie, care se produce la încălzirea a 10 g de sodiu de la temperatura de 27°C la temperatura de 600°C. Se cu-

$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$

$dU = dQ - dL$

$\Delta U = Q - L$

$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V$

noaşte : temperatura de topire a sodiului 97,5°C, căldura specifică a sodiului $c_1 = 1\,184{,}6$ J/kg·grd, căldura specifică a sodiului lichid $c_2 = 1\,339{,}5$ J/kg·grd şi căldura latentă de topire a sodiului $\lambda = 113 \cdot 10^3$ J/kg.

4.3.5. Să se calculeze variaţia de entropie, care se produce cînd se încălzeşte 1 kmol de apă, la presiune constantă, de la temperatura de 100°C la temperatura de 400°C, dacă căldura latentă de vaporizare a apei este de $2\,256 \cdot 10^3$ J/kg.

4.3.6. O cantitate de 18 g de apă, aflată la temperatura de 27°C, este pusă în contact termic cu o bucată de gheaţă, la 0°C, pînă ce se solidifică. Să se calculeze variaţia de entropie primită de apă, dacă căldura latentă de solidificare a apei este egală cu $325 \cdot 10^3$ J/kg.

4.3.7. Într-un calorimetru cu apă, printr-un dispozitiv mecanic cu palete (un dispozitiv de tip Joule sau Miculescu) apa este agitată. Temperatura ei creşte de la 22°C la 30°C. Temperatura mediului exterior este de 22°C. Considerînd apa drept sistem termodinamic, să se calculeze variaţia de entropie primită de apă.

4.3.8. Un vas care conţine 1 kg de apă la temperatura de 90°C este în contact termic cu mediul exterior, care are temperatura de 27°C. După un timp, vasul cu apă ajunge la echilibru termic cu mediul exterior. Să se calculeze variaţia de entropie creată în acest proces ireversibil. Procesul invers este posibil ? Adică, apa aflată la temperatura de 27°C poate ajunge la temperatura de 90°C, fără a interveni cu nimic din afară, cu atît mai mult cu cît primul principiu al termodinamicii nu exclude această posibilitate ?

4.3.9. Să se demonstreze că variaţia de entropie creşte în următoarele procese : *a*) două mase egale de apă, aflate la temperaturi diferite, puse în contact termic ; *b*) două vase identice, izolate adiabatic, în care se află mase egale de gaze ideale la presiuni diferite, puse în contact pînă ce presiunea se egalează în ambele vase.

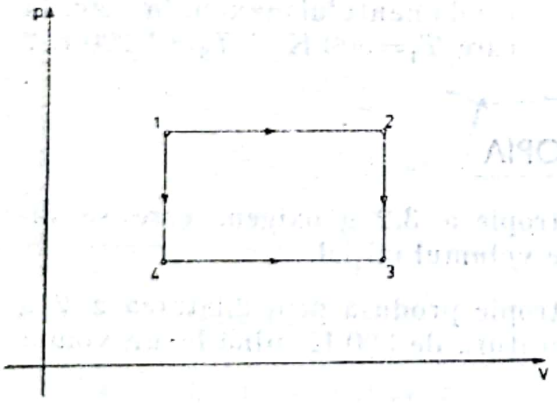


Fig. 4.3.10

4.3.10. Fie o transformare închisă, formată din două izobare şi două izocore (fig. 4.3.10). Considerînd corpul de lucru un gaz ideal, să se arate că în transformările *1—2—3* şi *1—4—3*, cantităţile de căldură sînt diferite, iar variaţiile de entropie sînt egale.

4.3.11. Să se arate că entropia creşte atunci cînd un gaz ideal este încălzit de la temperatura T_1 la temperatura T_2, fie pe cale izobară, fie pe cale izocoră. Să se demonstreze că în primul caz, creşterea de entropie este de γ ori mai mare decît în al doilea caz, cînd încălzirea are loc izocor.

4.3.12. Un gaz ideal se dilată adiabatic de la un volum V_1, în vid, la un volum final V_2. Să se arate că în acest proces, entropia creşte.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.13. Să se calculeze creșterea de entropie în procesul de difuzie a 8,31 l de oxigen în 16,62 l de hidrogen, la presiunea de 3 atm și la temperatura de 27°C.

4.4. ENTROPIA CA FUNCȚIE DE STARE

4.4.1. Să se demonstreze egalitățile:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

4.4.2. Ținînd seama că entropia este o funcție de stare, să se arate că există egalitățile:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

4.4.3. Să se arate că sînt satisfăcute următoarele egalități:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 V T}{\varkappa},$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

4.4.4. Cunoscînd că $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$, să se demonstreze relațiile lui Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

folosind metoda jacobienilor.

4.4.5. Să se calculeze, pentru un gaz perfect, următoarele derivate parțiale:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \text{ și } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

4.5. METODA CICLURILOR

4.5.1. Să se arate că o izotermă nu poate intersecta de două ori o adiabată.

4.5.2. Să se arate că temperatura de 4°C este inaccesibilă pentru apă, cînd aceasta este răcită sau încălzită printr-o transformare adiabatică.

4.5.3. Să se demonstreze formula lui Clapeyron-Clausius,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)},$$

folosind metoda ciclurilor.

Scanned with OKEN Scanner

4.6. METODA POTENȚIALELOR TERMODINAMICE

4.6.1. Să se determine expresia entalpiei H ca potențial termodinamic, pentru un mol de gaz perfect.

4.6.2. Un compresor adiabatic produce aer comprimat la presiunea de 10 atmosfere. Să se calculeze puterea minimă consumată de compresor, pentru un debit de aer consumat de 2 kg pe minut, dacă temperatura și presiunea exterioară a aerului este de 27°C, respectiv de 1 atm, aerul fiind considerat gaz perfect.

4.6.3. Să se stabilească următoarele egalități:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] + V;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V$$

și să se explicitеze aceste egalități pentru un gaz ideal.

4.6.4. Să se stabilească următoarele egalități:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p;$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Să se calculeze aceste expresii pentru un mol de gaz ideal.

4.6.5. Să se calculeze derivatele parțiale:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T, \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_V \text{ și } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_p,$$

pentru un gaz ideal.

4.6.6. Să se calculeze derivatele parțiale:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_p, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T \text{ și } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V,$$

pentru un gaz ideal.

4.6.7. Să se calculeze energia liberă F, potențialul lui Gibbs G și entalpia H pentru un mol de gaz a cărui căldură molară la volum constant depinde de temperatură, după legea: $C_V = a - bT$, în care a, b sînt două constante.

4.6.8. Să se calculeze variația energiei libere ΔF și variația potențialului lui Gibbs pentru 1 kmol de gaz perfect, cînd este încălzit de la temperatura de 27°C la temperatura de 77°C. Volumul este constant și egal cu 2 l.

4.6.9. Coeficientul de dilatare α al apei la 4°C schimbă de semn față de intervalul $0°C < t < 4°C$, în care este negativ. Să se arate că în acest interval de temperatură, apa prin comprimare adiabatică se răcește în loc să se încălzească, așa cum se întîmplă la gaze.

Scanned with OKEN Scanner

4.6.10. Un resort elastic, care ascultă de legea lui Hooke, se află în echilibru termic cu mediul înconjurător. Dacă presupunem că constanta elastică a resortului depinde de temperatură, să se calculeze energia liberă, energia internă și entropia în funcție de elongația resortului.

4.6.11. Să se calculeze potențialul chimic al unui mol de gaz perfect.

4.6.12. Fie ν_1 moli de gaz 1 și ν_2 moli de gaz 2, care ocupă volumele V_1 și V_2, în aceleași condiții de presiune și temperatură. Să se calculeze variația potențialului lui Gibbs în procesul de amestec al celor două gaze. Cu cît este egală această variație, dacă $\nu_1 = \nu_2 = 1$? Cu cît este egală variația de entropie ?

4.6.13. Căldura molară la volum constant a unui gaz ideal depinde de numărul de particule N, după legea : $C_V = N f(T)$, în care $f(T)$ este o funcție oarecare de temperatură. Să se calculeze energia liberă, energia internă, entropia și potențialul chimic.

Scanned with OKEN Scanner

II. TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ A GAZELOR

CAPITOLUL 5

GAZUL IDEAL ÎN ECHILIBRU

Ecuația fundamentală a teoriei cinetice a gazelor (expresia cinetică a presiunii):

$$p = \frac{2}{3} n \cdot \frac{1}{2} \overline{m_0 v^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}, \tag{5.1}$$

$$n = \frac{N}{V}, \quad \rho = n m_0 = \frac{N m_0}{V} = \frac{m}{V}, \tag{5.2}$$

unde p este presiunea gazului, N — numărul total de molecule, V — volumul gazului, n — concentrația moleculelor (numărul moleculelor în unitatea de volum), m — masa gazului, m_0 — masa *unei* molecule, v — viteza ei, ρ — densitatea gazului.

Legea echipartiției energiei pe grade de libertate: fiecărui grad de libertate al sistemului îi revine în medie statistică o energie termică egală cu $\frac{1}{2} kT$, unde $k = 1{,}38062 \cdot 10^{-23}$ J/K este constanta lui Boltzmann.

Pentru energia cinetică medie de translație a unei molecule (3 grade de libertate) rezultă:

$$\frac{\overline{m_0 v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT, \tag{5.3}$$

astfel încît (5.1) dă legea generală (ecuația de stare) a gazelor perfecte:

$$pV = NkT \text{ sau } p = nkT. \tag{5.4}$$

Energia internă a unui gaz perfect:

$$U = N \frac{i}{2} kT = \nu \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} pV = \nu C_V T = \frac{pV}{\gamma - 1}, \tag{5.5}$$

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu} = \frac{V}{V_m}, \tag{5.6}$$

unde i este numărul gradelor de libertate ale unei molecule, $R = N_A k = 8314{,}3$ J/kmol·K este constanta gazelor perfecte, $N_A = 6{,}02217 \cdot 10^{26}$ kmol^{-1} — numărul lui Avogadro (numărul de molecule conținute într-un kilomol de substanță), ν — numărul de kilomoli (masa exprimată în kilomoli), $\mu = N_A m_0$ — masa molară (masa unui kilomol de substanță), V_m — volumul molar (volumul unui kilomol de substanță). Volumul molar al gazelor, în condiții normale de temperatură (0°C = 273,15 K) și presiune (1 atm = 101 325 N/m^2), este:

$$V_{m0} = 22{,}414 \text{ m}^3/\text{kmol}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Căldurile molare și specifice ale gazului perfect :

$$C_V = \frac{i}{2} R = \mu c_V, \quad C_p = C_V + R = \frac{i+2}{2} R = \mu c_p, \tag{5.7}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}, \ (\gamma - \text{exponentul adiabatic}). \tag{5.8}$$

Căldurile molare ale gazelor ideale

Tipul moleculei	$C_V = \frac{i}{2} R$, J/mol·K	$C_p = \frac{i+2}{2} R$, J/mol·K	$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V} = \frac{i+2}{i}$
monoatomică $i = 3$	$\frac{3}{2} R = 12{,}5$	$\frac{5}{2} R = 20{,}8$	$\frac{5}{3} = 1{,}67$
biatomică $i = 5$	$\frac{5}{2} R = 20{,}8$	$\frac{7}{2} R = 29{,}1$	$\frac{7}{5} = 1{,}40$
poliatomică rigidă, $i = 6$	$3R = 24{,}9$	$4R = 33{,}3$	$\frac{4}{3} = 1{,}33$

Legea lui Maxwell de distribuție a moleculelor după viteze :

(a) $$dn(v_x, v_y, v_z) = n \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2/2kT} \, dv_x \, dv_y \, dv_z = nF(v) \, d^3v ;$$

(b) $$dn(v, \theta, \varphi) = n \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2/2kT} \, v^2 \, dv \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = nF(v) \cdot v^2 \, dv \, d\Omega ; \tag{5.9}$$

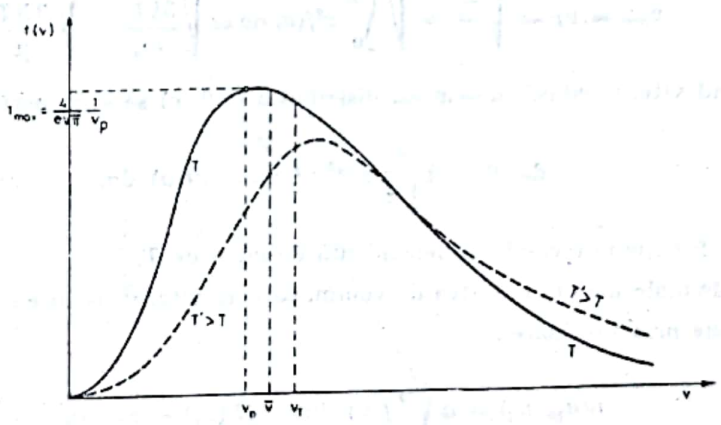


Fig. 5.1

(c) $$dn(v) = n \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2/2kT} \, 4\pi v^2 \, dv = nf(v) \, dv ;$$

(d) $$f(v) = F(v) \cdot 4\pi v^2,$$

$$d^3v = dv_x \, dv_y \, dv_z = v^2 \, dv \, d\Omega, \quad d^3x = dx \, dy \, dz = r^2 \, dr \, d\Omega,$$

$d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ — elementul de unghi solid, $\frac{m_0}{k} = \frac{\mu}{R}$. (5.10)

Scanned with OKEN Scanner

O distribuție izotropă oarecare a vitezelor are forma (în coordonate carteziene, respectiv, sferice):

$$\text{(a)}\ dn(v_x, v_y, v_z) = nF(v)\ dv_x\ dv_y\ dv_z, \qquad \int F(v)\ d^3v = 1;$$

$$\text{(b)}\ dn(v, \theta, \varphi) = \frac{n}{4\pi} f(v)\ dv\ d\Omega, \qquad \int f(v)\ dv = 1; \tag{5.11}$$

$$\text{(c)}\ f(v) = 4\pi v^2 F(v).$$

Valoarea medie a unei funcții de viteză $\varphi(v)$:

$$\bar{\varphi} = \int_0^\infty \varphi(v)\, f(v)\ dv. \tag{5.12}$$

Viteza cea mai probabilă (de maximă probabilitate) corespunde maximului funcției de distribuție $f(v)$ din (5.9, *c*):

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \quad (k/m_0 = R/\mu). \tag{5.13}$$

Viteza medie, după (5.9, c):

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\, \frac{dn}{n} = \int_0^\infty vf(v)\ dv = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}} = 2\sqrt{\frac{2RT}{\pi\mu}}. \tag{5.14}$$

Viteza pătratică medie (sau viteza termică), după (5.9, c):

$$v_{pm} = v_T = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v)\ dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \tag{5.15}$$

Introducînd viteza redusă, $u = v/v_p$, distribuția (5.9, c) se scrie astfel:

$$dn(u) = n\,\frac{4}{\sqrt{\pi}}\, e^{-u^2} u^2\ du = nf(u)\ du, \tag{5.16}$$

unde $f(u)$ este o funcție universală, independentă de m_0 și de T.

Numărul de molecule din unitatea de volum, care au vitezele reduse cuprinse în intervalul (u_1, u_2), se obține prin însumare:

$$n(u_1, u_2) = n\int_{u_1}^{u_2} f(u)\ du = n[F(u_1) - F(u_2)], \tag{5.17}$$

unde am introdus funcția:

$$F(u) = \int_u^\infty f(t)\ dt = \int_u^\infty \frac{4}{\sqrt{\pi}}\ e^{-t^2} t^2\ dt; \tag{5.18}$$

$nF(u)$ dă numărul moleculelor din unitatea de volum, care au viteza redusă mai mare decît u.

Pentru $u \gg 1$ (practic, pentru $u > 3$), avem formula de aproximație:

$$F(u) \approx 1{,}128\, ue^{-u^2}, \quad (u \gg 1). \tag{5.19}$$

Scanned with OKEN Scanner

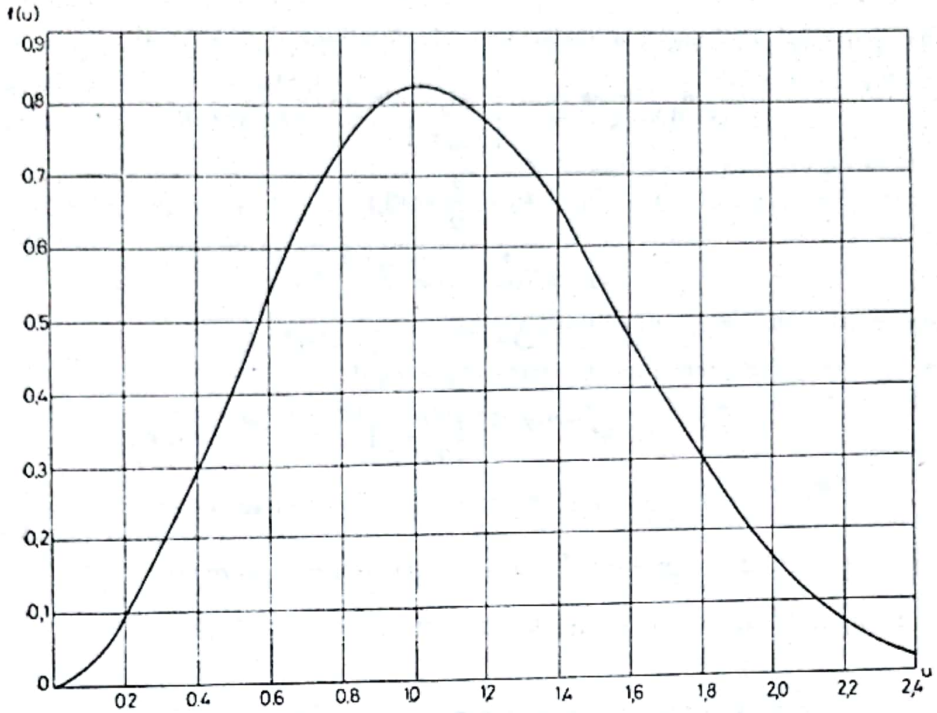


Fig. 5.II

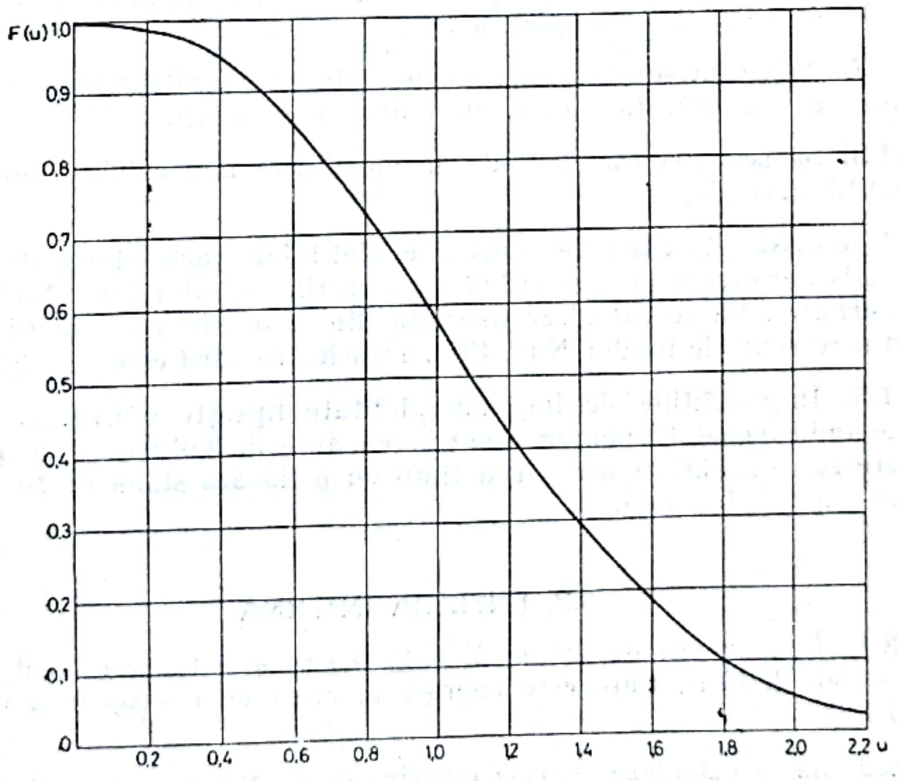


Fig. 5.III

Scanned with OKEN Scanner

Distribuția lui Boltzmann a moleculelor după viteze și coordonate:

$$\text{(a)}\quad \mathrm{d}N(\vec{v};\vec{r}) = n_0\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_c+\varepsilon_p}{kT}}\,\mathrm{d}^3v\,\mathrm{d}^3x,$$

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2}m_0v^2\ ; \tag{5.20}$$

$$\text{(b)}\quad \mathrm{d}N(\vec{r}) = n_0\mathrm{e}^{-\varepsilon_p/kT}\,\mathrm{d}^3x,$$

$\varepsilon_p(x, y, z)$ este energia potențială a particulei.

În cazul *cîmpului gravitațional terestru* ($\varepsilon_p = m_0gh$):

$$\mathrm{d}n(\vec{v};\ h) = n_0\mathrm{e}^{-m_0gh/kT}\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-m_0v^2/2kT}\,\mathrm{d}^3v\ ; \tag{5.21}$$

$$\text{(a)}\quad n(h) = n_0\mathrm{e}^{-m_0gh/kT} \text{ sau } \rho = \rho_0\mathrm{e}^{-m_0gh/kT}\ ;$$

$$\text{(b)}\quad p = p_0\mathrm{e}^{-\mu gh/RT},\ (T = \text{const}),\ (\textit{formula barometrică}), \tag{5.22}$$

unde n_0, ρ_0, p_0 sînt valorile la nivelul $h = 0$.

5.1. STRUCTURA DISCONTINUĂ A SUBSTANȚEI

5.1.1. Un bec vidat capătă la un moment dat o fisură prin care intră aer. Considerînd că numărul moleculelor care pătrund în balon în unitatea de timp este practic constant, $N_1 = 10^6$ molec./s, să se evalueze timpul după care balonul becului se umple cu aer.

5.1.2. Apa dintr-un pahar se evaporă în cîteva zile. Să se evalueze cîte molecule se evaporă, în medie, în unitatea de timp.

5.1.3. Să se calculeze distanța medie dintre moleculele unui gaz ideal, în condiții normale.

5.1.4. Cristalele sării de bucătărie NaCl fac parte din sistemul cubic. Celula cristalină este cubică avînd în vîrfurile cubului ionii Na^+, Cl^-, așezați alternativ. Să se calculeze distanța dintre doi ioni vecini (distanța minimă dintre centrele ionilor Na^+, Cl^-). Densitatea sării este $\rho = 2{,}2$ g/cm³.

5.1.5. În condițiile de imponderabilitate lipsește convecția aerului — condiție indispensabilă pentru menținerea arderii. Totuși, și în acest caz o lumînare sau un chibrit ard cîtva timp cu o flacără slabă de formă sferică. Cum se explică fenomenul?

5.2. ENERGIA INTERNĂ

5.2.1. Într-un vas de volum $V = 2{,}00$ l se află un gaz ideal la o presiune $p = 500$ kN/m². Care este energia cinetică de translație a moleculelor gazului?

5.2.2. Să se calculeze energia cinetică de rotație a moleculelor conținute în $\nu = 2{,}00$ kmol de gaz biatomic la temperatura $\theta = 27{,}0$°C.

Scanned with OKEN Scanner

5.2.3. Să se calculeze energia cinetică de rotație a moleculelor de apă dintr-o masă $m = 1{,}00$ kg vapori la temperatura $\theta = 127°C$.

5.2.4. Să se calculeze energia cinetică a moleculelor din $m = 4{,}00$ g azot la temperatura $\theta = 7{,}0°C$. Cît la sută revine mișcării de translație și cît la sută revine mișcării de rotație?

5.2.5. Să se afle energia U a mișcării termice a moleculelor unui gaz ideal biatomic, care se află la presiunea $p = 4{,}00$ bar, are densitatea $\rho = 2{,}00 kg/m^3$ și masa $m = 10{,}0$ g.

5.3. DISOCIAȚIA MOLECULELOR

5.3.1. Cîte particule (molecule și atomi) se găsesc în $m = 2{,}0$ g de oxigen disociat în proporție de $\alpha = 60\%$?

5.3.2. Care este energia cinetică medie a unei particule într-un gaz biatomic parțial disociat, cu gradul de disociere α și aflat la temperatura T?

5.3.3. O masă $m = 6{,}4$ g de oxigen se află la temperatura $T = 1\,000$ K. Gradul de disociere este $\alpha = 40\%$. Care este energia cinetică a particulelor?

5.3.4. Într-un vas de volum $V = 1{,}00$ l se află o masă $m = 2{,}00$ g vapori de iod, care la temperatura $T = 1{,}00$ kK exercită o presiune $p = 83{,}1 kN/m^2$. Să se afle: 1) gradul de disociere α al moleculelor de I_2 ($\mu = 254$ kg/kmol) în atomi de I; 2) numărul de particule (molecule și atomi) în unitatea de volum; 3) de cîte ori crește presiunea datorită disocierii.

5.3.5. Căldura de disociație a hidrogenului este $Q = 4{,}19 \cdot 10^8$ J/kmol. La ce temperatură, energia cinetică medie de translație a moleculelor este suficientă pentru disocierea lor?

5.4. CĂLDURI SPECIFICE

5.4.1. Diferența dintre căldurile specifice la presiune constantă și volum constant pentru un gaz biatomic este: $c_p - c_V = 260$ J/kg·K. Să se afle aceste călduri specifice, precum și masa molară a gazului.

5.4.2. Să se afle căldurile specifice c_V și c_p ale unui gaz ideal biatomic, știind densitatea lui în condiții normale: $\rho_0 = 1{,}43 kg/m^3$.

5.4.3. Să se afle căldurile specifice c_V și c_p ale unui gaz ideal, știind masa molară $\mu = 30{,}0$ kg/kmol și raportul $\gamma = c_p/c_V = 1{,}40$.

5.4.4. Acetona (C_3H_6O) aflată la temperatura $\theta = 200°C$ și presiunea $p = 1{,}8 \cdot 10^5$ Pa are căldura specifică $c_p = 1\,787$ J/kg·K. Să se afle raportul $\gamma = c_p/c_V$ și volumul specific al gazului.

5.4.5. Să se afle cu cît la sută crește capacitatea calorică (izocoră și izobară) a gazului detonant ($2H_2 + O_2$) prin formarea vaporilor de apă.

Scanned with OKEN Scanner

5.4.6. Să se afle numărul gradelor de libertate ale moleculelor unui gaz, știind că pentru a încălzi izobar o masă dată de gaz cu $\Delta_p\theta = 50$ grd s-a consumat o cantitate de căldură $Q_p = 160$ cal, în timp ce pentru a încălzi izocor aceeași masă cu $\Delta_V\theta = 100$ grd s-a consumat $Q_V = 240$ cal.

5.4.7. Un gaz ideal se dilată adiabatic. Volumul crește în raportul $V_2/V_1 = 2{,}0$, iar temperatura absolută scade în raportul $T_1/T_2 = 1{,}32$. Să se afle numărul gradelor de libertate ale moleculelor.

5.4.8. O masă $m = 2{,}00$ g de oxigen (O_2) se dilată izobar la presiunea $p = 100$ kN/m², de la o temperatură inițială $\theta_1 = 47°C$ pînă la un volum final $V_2 = 2{,}00$ l. Să se afle: 1) căldura Q absorbită de gaz; 2) creșterea ΔU a energiei mișcării termice a moleculelor.

5.4.9. Un amestec de gaz biatomic și gaz monoatomic, cu raportul maselor molare $\mu_2/\mu_1 = 2{,}00$ și în proporție de greutate $m_2/m_1 = 2{,}00$, este încălzit izobar la presiunea $p = 100$ kN/m², de la un volum inițial $V_1 = 1{,}00$ l la o temperatură absolută finală dublă: $T_2/T_1 = 2{,}00$. Să se afle căldura absorbită de amestec în această transformare.

5.4.10. Să se calculeze căldurile specifice și molare, la volum constant și la presiune constantă, ale unui amestec de gaze ideale, cunoscînd compoziția amestecului fie prin fracțiunile în greutate $g_l (l = 1, 2, 3, \ldots n)$, fie prin fracțiunile molare x_l.

5.4.11. Să se exprime căldurile specifice și molare ale unui gaz biatomic parțial disociat în atomi. Care este gradul de disociere α al oxigenului, dacă $c_p = 0{,}25$ cal/g·grd?

5.4.12. Să se calculeze căldurile specifice, la presiune constantă și la volum constant, ale unui amestec de gaze format din $m_1 = 10{,}0$ g oxigen și $m_2 = 20{,}0$ g azot.

5.4.13. Să se calculeze exponentul adiabatic pentru un amestec de gaze format din $m_1 = 12{,}0$ g heliu și $m_2 = 4{,}0$ g hidrogen.

5.4.14. Să se calculeze căldura specifică la volum constant c_V a unui gaz biatomic (de exemplu, oxigen) încălzit pînă la temperaturi foarte înalte, astfel încît gazul este complet ionizat.

5.4.15. Un balon cu azot care se mișcă cu viteza $u = 30$ m/s este oprit brusc. Cu cîte grade se va încălzi gazul?

5.5. VITEZA PĂTRATICĂ MEDIE

5.5.1. Ce temperatură corespunde unei viteze pătratice medii a moleculelor de aer, egală cu viteza unui avion supersonic $u = 700$ m/s?

5.5.2. Nucleele de radiu emit particule α (nuclee de heliu) cu viteza $u = 1{,}5 \cdot 10^7$ m/s. La ce temperatură, atomii de heliu ar avea astfel de viteze?

5.5.3. Concentrația moleculelor de heliu la presiunea $p = 100$ kN/m² este $n = 2{,}5 \cdot 10^{25}$ m^{-3}. Care este viteza pătratică medie în aceste condiții?

Scanned with OKEN Scanner

5.5.4. O masă $m = 10{,}0$ g de gaz poliatomic ideal are energia internă $U = 1{,}60$ kJ. Să se afle viteza pătratică medie a moleculelor sale.

5.5.5. Să se calculeze viteza pătratică medie a moleculelor unui gaz care are densitatea $\rho = 0{,}100$ kg/m³ la presiunea $p = 100$ kN/m².

5.5.6. Prin explozia bombei atomice se dezvoltă o temperatură $T \sim 10^7$ K, la care moleculele de hidrogen sînt disociate, iar atomii complet ionizați. Care este viteza pătratică medie a ionilor de hidrogen (protonilor) la această temperatură și de cîte ori este mai mare decît cea a moleculelor de hidrogen la 0°C?

5.5.7. Să se afle: 1) concentrația moleculelor de hidrogen, 2) densitatea gazului, cunoscînd presiunea $p = 200$ torr și viteza pătratică medie $v_T = 2{,}00$ km/s.

5.5.8. Într-un vas de volum $V = 2{,}00$ l se găsesc $m = 16{,}0$ g de oxigen la presiunea $p = 800$ torr. Să se afle: 1) viteza pătratică medie a moleculelor; 2) numărul moleculelor din vas; 3) energia cinetică de translație a moleculelor.

5.5.9. Să se afle numărul de molecule din unitatea de masă (1 kg) a unui gaz, cunoscînd viteza pătratică medie a moleculelor $v_T = 500$ m/s la temperatura 0°C.

5.5.10. O masă $m = 5{,}0$ g de azot se găsește la temperatura inițială $\theta = 7{,}0$°C. 1) Ce cantitate de căldură trebuie comunicată izocor gazului pentru a mări viteza pătratică medie în raportul $v'_T/v_T = 3{,}0$? 2) În ce raport cresc: temperatura absolută, presiunea și densitatea?

5.5.11. La ce temperatură, viteza pătratică medie a moleculelor de azot este mai mare cu $\Delta v = 100$ m/s decît viteza medie?

5.5.12. Cum depinde de presiune și de volum viteza pătratică medie a moleculelor unui gaz ideal în timpul unei transformări adiabatice?

5.5.13. O masă $m = 3{,}04$ g de gaz se dilată izoterm de la un volum inițial $V_1 = 1{,}00$ l pînă la o presiune finală p_2 egală cu presiunea normală. Viteza pătratică medie este $v_T = 1{,}00$ km/s. Să se afle: 1) lucrul mecanic efectuat de gaz; 2) cantitatea de căldură absorbită de gaz; 3) variația energiei interne; 4) variația entropiei unui kilomol de gaz.

5.5.14. La ce temperatură, energia cinetică medie a atomilor de heliu este suficientă pentru a putea învinge atracția gravitațională terestră și a părăsi atmosfera? (raza Pămîntului, $R_0 = 6\,400$ km).

5.5.15. Să se afle: 1) raportul v_{Tb}/v_{Ta} dintre viteza pătratică medie a particulelor browniene (fum), de masă $m_b = 0{,}010$ μg, în suspensie în aer și viteza pătratică medie a moleculelor de aer ($\mu = 29$ kg/kmol); 2) raportul $\bar{\varepsilon}_b/\bar{\varepsilon}_a$ dintre energiile cinetice medii ale particulelor respective.

Scanned with OKEN Scanner

5.6. DISTRIBUȚIA MAXWELLIANĂ

5.6.1. Să se afle în ce raport se găsește numărul de molecule cu vitezele cuprinse în intervalul $(v_1, v_1 + \Delta v)$ față de numărul de molecule cu vitezele cuprinse în intervalul $(v_2, v_2 + \Delta v)$, unde $\Delta v \ll kT/m_0 v$. Cît este acest raport în cazul $v_1 = v_p$, $v_2 = v_T$?

5.6.2. Să se afle procentajul de molecule ale căror viteze nu diferă cu mai mult de $q = 10\%$ de viteza : 1) cea mai probabilă, 2) medie, 3) pătratică medie.

5.6.3. Pe ce curbă se situează maximele distribuției maxwelliene, cînd temperatura variază ? Care este cel de-al doilea punct de intersecție al unei curbe de distribuție cu curba maximelor ? Pentru ce raport al temperaturilor, două curbe de distribuție se intersectează chiar în punctul de maxim al celei de-a doua curbe ?

5.6.4. Pentru ce valoare a vitezei se intersectează curbele de distribuție a vitezelor, corespunzătoare la două temperaturi diferite, de exemplu, T_1 și $T_2 = 2T_1$?

5.6.5. Să se afle numărul relativ de molecule care au vitezele mai mari decît : 1) viteza cea mai probabilă v_p, 2) viteza medie $\bar{v}$, 3) viteza pătratică medie v_T.

5.6.6. La ce temperatură, jumătate din numărul total de molecule au energia cinetică de translație mai mare decît $W_0 = 1{,}00$ eV ?

5.6.7. Să se calculeze valoarea medie a pătratului componentei vitezelor moleculare pe o direcție dată (de exemplu, $\overline{v_x^2}$), precum și energia cinetică medie care revine unui grad de libertate a mișcării de translație a moleculelor de gaz.

5.6.8. Să se calculeze valoarea medie a puterii a n-a a vitezei ($\overline{v^n}$), în cazul distribuției maxwelliene.

5.6.9. Să se calculeze pătratul mediu al abaterii vitezei (în valoare absolută) de la valoarea ei medie : $\overline{(\Delta v)^2} = \overline{(v - \bar{v})^2}$ (abaterea pătratică medie a vitezei).

5.6.10. Să se calculeze energia cinetică de translație cea mai probabilă (ε_p) a moleculelor unui gaz ideal.

5.6.11. Ce fracțiune de molecule au energii cinetice de translație care diferă cu mai puțin de $q = 1{,}0\%$ de energia cinetică medie de translație ?

5.6.12. Să se găsească numărul de molecule din unitatea de volum a căror energie cinetică de translație (ε) este mai mică decît o valoare dată ε_0.

5.6.13. Fie $\Delta\varepsilon = \varepsilon - \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m_0 v^2 - \frac{1}{2} m_0 \bar{v}^2$ abaterea energiei cinetice de translație a moleculelor (unui gaz ideal) de la valoarea medie. Să se calculeze valoarea medie a pătratului acestei abateri : $\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}$ (abaterea pătratică medie a energiei cinetice de translație).

Scanned with OKEN Scanner

5.7. DISTRIBUȚII IZOTROPE

5.7.1. Să se găsească relația dintre: 1) viteza (absolută) medie $\bar{v}$ a moleculelor și valoarea medie a modulului componentei vitezei într-o direcție oarecare fixă (de exemplu, $|\overline{v_z}|$); 2) viteza pătratică medie $\overline{v^2}$ și valoarea medie a pătratului componentei vitezei într-o direcție oarecare fixă (de exemplu, $\overline{v_z^2}$). 3) Mai general, să se exprime $|\overline{v_z}|^n$ prin $\overline{v^n}$ (n — întreg).

5.7.2. Să se calculeze numărul de molecule $dN_0(v)$ care lovesc unitatea de suprafață a peretelui în unitatea de timp și au modulul vitezei cuprins între v și $v + dv$. Să se calculeze apoi numărul total de molecule N_0 care lovesc unitatea de suprafață a peretelui în unitatea de timp.

5.7.3. Catodul unui tub de raze X are forma unui disc de arie $S = 1{,}0\ cm^2$. Cîte molecule de aer lovesc catodul în unitatea de timp, dacă în tub se menține o presiune $p = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ torr la temperatura $\theta = 17°C$?

5.7.4. Într-un vas se află în echilibru apa cu vaporii săi saturanți, la temperatura $\theta = 17°C$. Care este schimbul de masă dintre apă și vapori în unitatea de timp, prin unitatea de suprafață a lichidului?

5.7.5. Să se calculeze diferența dintre numărul de ciocniri suferite în unitatea de timp de geamul unei ferestre de arie unitate, din exterior și din interior, iarna, cînd temperatura în cameră este $\theta_1 = 17°C$ și afară $\theta_2 = -13°C$, iar presiunea atmosferică este cea normală.

5.7.6. Care este masa totală a aerului care traversează în unitatea de timp un contur de arie unitate, dacă presiunea aerului este cea normală, iar temperatura $\theta = 17°C$?

5.7.7. Să se calculeze energia cinetică de translație E_0 a moleculelor unui gaz ideal, care lovesc unitatea de suprafață a peretelui în unitatea de timp.

5.7.8. Să se deducă expresia cinetică a presiunii:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{\overline{m_0 v^2}}{2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2},$$

plecînd de la o *distribuție izotropă* a vitezelor.

5.7.9. Să se calculeze componenta P_z pe o direcție dată Oz a impulsurilor tuturor moleculelor care traversează într-un sens, în unitatea de timp, o arie unitate perpendiculară pe Oz.

Aplicație numerică: aer în condiții normale.

Cu ce viteză trebuie să se miște un corp de masă unitate pentru a avea același impuls? Ce forță ar trebui aplicată acestui corp în unitatea de timp pentru a produce același impuls?

5.7.10. Să se deducă, pe baza teoriei cinetice, legea transformării adiabatice a unui gaz ideal:

$$pV^\gamma = \text{const}, \quad \gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{c_p}{c_V} = \frac{C_p}{C_V},$$

unde i este numărul gradelor de libertate ale moleculei.

Scanned with OKEN Scanner

Indicație. Se vor considera ciocnirile perfect elastice ale moleculelor de perete, care se deplasează cvasistatic. Viteza peretelui se presupune mult mai mică decît viteza medie a moleculelor. Se va ține seama de legea echipartiției energiei cinetice pe grade de libertate.

5.7.11. Dintr-un vas conținînd particule cu concentrația $n = \frac{N}{V}$, ies în vid particule printr-un mic orificiu de arie S, practicat într-un perete subțire al vasului. Să se găsească distribuția unghiulară a particulelor care ies în unitatea de timp prin acest orificiu, folosind o distribuție izotropă a particulelor din vas.

5.7.12. Într-un vas de volum $V = 1{,}00$ l, complet vidat, se deschide un orificiu de secțiune mică, $S = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mm^2, într-un perete subțire. Să se afle cum variază în timp presiunea p din vas și după cît timp τ, presiunea aerului din vas devine egală cu o fracțiune $q = 0{,}50$ din presiunea atmosferică. Deși procesul nu este cvasistatic, se va presupune totuși că se desfășoară suficient de lent, astfel încît se poate vorbi de presiunea și temperatura aerului din vas. Se va considera temperatura aerului din vas egală cu temperatura exterioară, $T = 300$ K.

5.7.13. Două vase cu raportul volumelor $V_2/V_1 = 2{,}0$, menținute la temperaturi constante $T_2/T_1 = 4{,}0$, sînt legate printr-un capilar de diametru mult mai mic decît drumul liber mediu. Inițial, presiunea gazului în cele două vase este aceeași. În ce sens va curge gazul prin capilar și ce fracțiune din masa totală a gazului va trece dintr-un vas în celălalt?

5.7.14. Două vase de volum V_1, respectiv V_2, comunică între ele printr-un orificiu mic, de arie S. În cele două vase se găsesc inițial gaze diferite, la presiunile inițiale p_1^0, respectiv p_2^0 și la aceeași temperatură T, în stare de ultrarărefiere (drumul liber mediu mult mai mare decît dimensiunile vasului). Să se afle variația în timp a presiunii în cele două vase. Se va considera temperatura constantă în timpul procesului.

5.8. FORMULA BAROMETRICĂ

5.8.1. Să se afle presiunea atmosferică la altitudinea $h = 3{,}0$ km, considerînd temperatura medie a aerului $\theta = 7{,}0°C$ și într-o mină, la adîncimea $h' = 3{,}0$ km, considerînd temperatura medie a aerului din mină $\theta' = 27°C$. Presiunea la nivelul mării este cea normală. Care ar fi presiunile, dacă atmosfera ar fi din hidrogen?

5.8.2. La ce altitudine și la ce adîncime, densitatea aerului se schimbă a) de două ori, *b*) de e ori. Temperatura medie a aerului este 0°C.

5.8.3. Un avion zboară la altitudinea $h = 10{,}0$ km. În cabină se menține o presiune care constituie $q = 75\%$ din presiunea la nivelul mării. 1) Cărei altitudini h' îi corespunde presiunea din cabină și care este raportul p'/p al presiunilor din interior și exterior, dacă se consideră temperatura medie a atmosferei 0°C? 2) Care este raportul ρ'/ρ al densităților aerului din interior și exterior, dacă se consideră temperatura din cabină $\theta' = 20°C$ și în exterior $\theta = -20°C$? 3) Să se calculeze aceleași mărimi, presupunînd însă că atmosfera ar fi formată numai din hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

5.8.4. Cu ce precizie se poate calcula înălțimea unui munte ($h \sim 3$ km), dacă: 1) presiunea poate fi citită cu o precizie $\Delta p \sim 0{,}1$ torr; 2) temperatura se cunoaște cu o precizie $\Delta\theta \sim 1$ grd?

5.8.5. Cum se schimbă cu altitudinea raportul concentrațiilor a două gaze cu masele molare $\mu_{1,2}$? La ce înălțime, conținutul de hidrogen față de conținutul de bioxid de carbon se dublează? (temperatura medie se ia $\theta = 7°C$).

5.8.6. Să se calculeze masa coloanei de aer atmosferic, de secțiune $S = 1{,}00$ m^2 și înălțime $h = 1{,}00$ km, știind densitatea $\rho_0 = 1{,}30$ kg/m^3 și presiunea $p_0 = 1{,}00 \cdot 10^5$ Pa la suprafața Pămîntului ($T = \text{const}$). Cît este greutatea coloanei de aer de înălțime infinită ($g = \text{const}$)?

5.8.7. Să se arate că centrul de greutate al unei coloane cilindrice verticale de aer se află la înălțimea la care densitatea și presiunea aerului scad de e ori. Se consideră $T = \text{const}$ și $g = \text{const}$.

5.8.8. Să se calculeze ce procent de molecule din atmosferă au o energie potențială gravitațională mai mare decît energia lor cinetică medie de translație. Se consideră că temperatura și accelerația gravitațională nu depind de altitudine.

5.8.9. Să se calculeze procentul de molecule ale unui gaz, care au o energie cinetică suficientă pentru a învinge cîmpul gravitațional terestru.

Aplicație la aer și hidrogen, la 0°C.

5.8.10. Considerînd că temperatura aerului scade liniar cu altitudinea (cu gradientul $\beta = 6{,}0$ K/km), să se deducă formula presiunii și densității atmosferice cu altitudinea. Să se compare rezultatele obținute cu această formulă și cu cea exponențială, pentru altitudinea $h = 2{,}9$ km, temperatura la sol $\theta_0 = 17°C$, temperatura medie $\theta = 7{,}0°C$.

5.9. DISTRIBUȚIA BOLTZMANNIANĂ

5.9.1. În apă, la temperatura $\theta = 20°C$, se află în suspensie particule sferice de gummigut, de diametru $d = 0{,}30 \cdot 10^{-3}$ mm și de densitate $\rho = 1{,}2$ g/cm^3. În straturi paralele, distanțate între ele cu $h_2 - h_1 = 100$ μm, raportul concentrațiilor particulelor este $n_1/n_2 = 2{,}0$. Să se calculeze numărul lui Avogadro (experiența lui Perrin).

5.9.2. Un tub cilindric orizontal, de lungime $l = 1{,}00$ m, închis la un capăt, se rotește cu turația $n = 600$ rot/min în jurul unei axe verticale, care trece prin capătul deschis al tubului. Presiunea atmosferică H este normală, iar temperatura $\theta = 17°C$. Să se calculeze presiunea aerului din tub lîngă capătul închis.

5.9.3. Un tub cilindric, de lungime $2l = 2{,}00$ m, deschis la capete, se rotește în planul orizontal, în jurul axei verticale trecînd prin mijlocul tubului, cu turația constantă $n = 1\,200$ rot/min. Presiunea atmosferică este normală, iar temperatura $\theta = 17°C$. Cît este presiunea în centrul tubului?

Scanned with OKEN Scanner

5.9.4. Un tub orizontal, de lungime $l = 1{,}00$ m, închis la ambele capete, conține aer la presiune normală și temperatura $\theta = 17°C$. Ce diferență de presiune apare în tub între capetele sale, atunci cînd tubul este pus în mișcare de rotație, cu turația $n = 1\,200$ rot/min, în jurul unei axe verticale care trece printr-unul din capete?

5.9.5. Într-un tub subțire, de secțiune $S = 5{,}0$ mm² și lungime $l = 50$ cm, închis la un capăt și așezat orizontal, se află în echilibru o coloană foarte scurtă (o picătură) de mercur de masă $m = 0{,}50$ g, la distanța $l_0 = 25$ cm de fundul tubului. Cu ce turație minimă trebuie învîrtit tubul în planul orizontal, în jurul axei verticale trecînd prin capătul închis al tubului, pentru ca mercurul să iasă afară din tub? Presiunea atmosferică este normală. Tubul este adus încet din repaus pînă la turația cerută.

Se schimbă turația cerută dacă tubul este adus rapid din repaus pînă la turația necesară?

5.9.6. Un gaz ideal se găsește într-un cilindru vertical, de rază r_0 și înălțime l_0, care se rotește în cîmpul gravitațional terestru cu viteza unghiulară constantă ω, în jurul axei sale verticale. Să se calculeze: 1) distribuția moleculelor după viteze și coordonate; 2) distribuția densității; 3) energia totală a gazului; 4) căldura molară izocoră.

5.9.7. Un vas umplut cu un lichid de densitate ρ_0 are în suspensie particule coloidale de densitate ρ. Vasul se pune în rotație cu viteza unghiulară constantă ω, în jurul axei sale verticale și se măsoară, în regim staționar, raportul concentrațiilor particulelor n_2/n_1 la aceeași înălțime și la distanțele r_2, r_1 de la axa de rotație. Să se afle masa molară a particulelor coloidale.

CAPITOLUL 6

FENOMENE DE TRANSPORT ÎN GAZE

Frecvența de ciocnire (numărul mediu de ciocniri în unitatea de timp):

$$z = \sqrt{2}\,\pi\sigma^2 \bar{v}\, n, \tag{6.1}$$

unde σ este diametrul moleculei.

Timpul mediu dintre două ciocniri succesive (perioada de ciocnire):

$$\tau = \frac{1}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 \bar{v}\, n}. \tag{6.2}$$

Drumul liber mediu:

$$\bar{\lambda} = \bar{v}\tau = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\;\pi\sigma^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\;\pi\sigma^2 p}. \tag{6.3}$$

Scanned with OKEN Scanner

O expresie mai exactă este următoarea :

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n} \cdot \frac{T}{C+T}, \tag{6.4}$$

unde C este constanta lui Sutherland.

Fenomenele de transport

Fenomenul	Mărimea transportată	Ecuaţia fenomenologică	Coeficientul de transport
1. Difuzia (transport de substanţă)	masă (m) (m_0 — masa moleculei)	$dm = -D \frac{d\rho}{dx} dS\, dt$ (legea lui Fick) (m — masa transportată, ρ — densitatea parţială a gazului care difuzează)	$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$ (difuzivitatea)
2. Viscozitatea sau frecarea internă (transport de impuls)	impuls (mu) (u — viteza de alunecare a straturilor de gaz)	$dF = \eta \frac{du}{dy} dS$ (legea lui Maxwell) (F — forţa de frecare internă, y — direcţie normală pe u)	$\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho = D\rho$ (viscozitatea)
3. Conductibilitatea termică (transport de căldură)	energie cinetică $\left(\frac{i}{2}kT\right)$ (i — numărul gradelor de libertate ale moleculei)	$dQ = -\varkappa \frac{dT}{dx} dS\, dt$ (legea lui Fourier) (Q — cantitatea de căldură transportată, dS — elementul de arie, dt — intervalul de timp)	$\varkappa = \frac{1}{2}\bar{v}\bar{\lambda}\rho\, c_V = \eta c_V = D\rho\, c_V$ (conductivitatea termică) (c_V — căldura specifică la volum constant) Mai exact : $\varkappa = \eta c_V \frac{1}{4}(9\gamma - 5) = \eta c_V(1 + 9/2\, i)$

Difuzivitatea :

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{2kT}{3\pi\sigma^2 p}\sqrt{\frac{\overline{RT}}{\pi\mu}}. \tag{6.5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Viscozitatea :

$$\eta = D\rho = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho = \frac{2}{3\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{\mu RT}{\pi}}\,N_A. \qquad (6.6)$$

Conductivitatea termică :

$$\varkappa = \eta c_V \frac{1}{4}\left(9\frac{c_p}{c_V} - 5\right) = \eta c_V\left(1 + \frac{9}{2i}\right),$$

$$\varkappa = \frac{ik}{3\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}\left(1 + \frac{9}{2i}\right). \qquad (6.7)$$

6.1. DRUMUL LIBER MEDIU

6.1.1. În spațiul interstelar există o concentrație a hidrogenului, $n \sim 67$ molec./dm^3. Să se calculeze drumul liber mediu al moleculelor de hidrogen (diametrul, $\sigma = 2{,}3$ Å).

6.1.2. Să se calculeze frecvența de ciocnire z și perioada de ciocnire τ a moleculelor de azot în condiții normale, considerînd diametrul cinetic al moleculelor $\sigma = 3{,}0$ Å.

6.1.3. Într-un vas de volum $V = 1{,}0$ l se găsește o masă $m = 1{,}0$ g de oxigen (diametrul molecular, $\sigma = 2{,}9$ Å). Să se calculeze drumul liber mediu.

6.1.4. Să se afle densitatea heliului, știind drumul liber mediu, $\bar{\lambda} = 0{,}10$ mm și diametrul atomic, $\sigma = 1{,}9$ Å.

6.1.5. Să se calculeze drumul liber mediu al moleculelor de azot (diametrul molecular, $\sigma = 3{,}1$ Å), dacă distanța medie dintre ele este $d = 3{,}1 \cdot 10^{-9}$ m. Să se arate că totdeauna $\lambda > 0{,}226\ \sigma$.

6.1.6. Drumul liber mediu al moleculelor de amoniac în condiții normale este $\lambda_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ m. Care va fi drumul liber mediu și timpul mediu dintre două ciocniri succesive la presiunea $p = 0{,}10$ atm și temperatura $\theta = 100°$C ?

6.1.7. Să se calculeze numărul de ciocniri suferite în unitatea de timp de *toate* moleculele de aer conținute în unitatea de volum, știind densitatea $\rho = 1{,}22$ kg/m^3 la temperatura $\theta = 17°$C (diametrul moleculelor, $\sigma = 3{,}0$ Å).

6.1.8. Într-un vas de volum $V = 1{,}00$ l se află argon la temperatura $\theta = 27°$C și presiunea $p = 1{,}00 \cdot 10^5$ N/m^2. Să se calculeze numărul *total* de ciocniri dintre *toate* moleculele în unitatea de timp (diametrul molecular, $\sigma = 2{,}9$ Å).

6.1.9. Cunoscînd viteza pătratică medie, $v_T = 500$ m/s și drumul liber mediu, $\bar{\lambda} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ m, să se calculeze frecvența de ciocnire.

6.1.10. Să se calculeze viteza pătratică medie a moleculelor de bioxid de carbon (diametrul molecular, $\sigma = 3{,}3$ Å), aflat la presiunea $p = 0{,}10$ atm și avînd drumul liber mediu $\bar{\lambda} = 1{,}0$ μm. Care este temperatura gazului ?

Scanned with OKEN Scanner

6.1.11. Să se calculeze: 1) frecvența de ciocnire z a moleculelor unui gaz, știind drumul liber mediu $\bar{\lambda} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mm și viteza pătratică medie $v_T = 500$ m/s; 2) presiunea gazului, știind densitatea $\rho = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$ kg/m^3; 3) diametrul cinetic σ al moleculelor, știind masa molară $\mu = 28{,}9$ kg/kmol.

6.1.12. Ce presiune trebuie creată într-un vas de volum $V = 1{,}0$ l, conținînd aer la temperatura $\theta = 17°$C, pentru a obține vid? (diametrul moleculelor, $\sigma = 3{,}0$ Å).

6.1.13. Care trebuie să fie concentrația maximă a moleculelor unui gaz închis într-un balon sferic de diametru $d = 10$ cm pentru ca moleculele să nu sufere (în medie) ciocniri între ele? Care este presiunea maximă corespunzătoare, dacă temperatura este $\theta = 17°$C? Care este densitatea corespunzătoare, dacă este vorba de aer ($\mu = 28.9$ kg/kmol)? Se va considera diametrul moleculelor $\sigma = 3{,}0$ Å.

6.1.14. Să se arate cum depind de parametrii de stare, drumul liber mediu $\bar{\lambda}$ și frecvența de ciocnire z într-un proces: 1) izocor, 2) izobar, 3) izoterm, 4) adiabatic.

6.1.15. Să se compare viteza sunetului într-un gaz ideal cu vitezele moleculelor respective. Pentru ce lungimi de undă ale sunetului este de așteptat o absorbție a sunetului și o abatere de la caracterul adiabatic al procesului de propagare a sunetului?

6.1.16. Ce fracțiune din numărul total de molecule de aer, aflat la temperatura $\theta = 17°$C și presiunea $p = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ torr, parcurge fără ciocnire un drum $l = 10$ cm? ($\sigma = 3{,}0$ Å).

6.2. COEFICIENȚII DE TRANSPORT

6.2.1. Cum depind de parametrii de stare difuzivitatea D, viscozitatea η și conductivitatea termică $\varkappa$ ale unui gaz ideal (neultrarafiat, adică drumul liber mediu este mult mai mic decît dimensiunile vasului) într-un proces: 1) izocor, 2) izobar, 3) izoterm, 4) adiabatic?

6.2.2. Să se calculeze: 1) raportul difuzivităților a două gaze aflate la aceeași temperatură și presiune; 2) raportul viscozităților și al conductivităților termice a două gaze (neultrarafiate), aflate la aceeași temperatură.

6.3. DIFUZIA

6.3.1. Să se evalueze drumul liber mediu și difuzivitatea ionilor din plasma de hidrogen, cunoscînd temperatura plasmei, $T \sim 10^7$ K, concentrația ionilor, $n \sim 10^{21}$ m^{-3} și secțiunea eficace a ionului de hidrogen, $\pi\sigma^2/4 \sim 4 \cdot 10^{-24}$ m^2.

6.3.2. Să se calculeze difuzivitatea D a heliului în condiții normale considerînd diametrul moleculelor (atomilor) de heliu $\sigma = 2{,}0$ Å.

Scanned with OKEN Scanner

6.3.3. Să se calculeze masa m de azot, care trece datorită difuziei printr-o suprafață $S = 1{,}00$ dm^2 în timpul $t = 10{,}0$ s, dacă gradientul densității în direcție perpendiculară pe suprafața de mai sus $d\rho/dx = 1{,}26$ kg/m^4 temperatura este $\theta = 27{,}0$°C și drumul liber mediu al moleculelor este $\lambda = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ m.

6.3.4. Dintr-un vas difuzează în vid aer printr-un tub de diametru $d = 1{,}0$ cm și lungime $l = 1{,}5$ cm. Care este debitul dm/dt al aerului, dacă temperatura este $\theta = 17$°C și diametrul moleculelor $\sigma = 3{,}0$ Å ?

6.4. VISCOZITATEA

6.4.1. La ce temperatură θ_2 viscozitatea azotului este egală cu viscozitatea hidrogenului la $\theta_1 = 17$°C ? (diametrul molecular al azotului este $\sigma_2 = 3{,}1$ Å, al hidrogenului $\sigma_1 = 2{,}3$ Å).

6.4.2. Cunoscînd viscozitatea azotului în condiții normale, $\eta = 16{,}8 \cdot 10^{-6}$ kg/m·s, să se afle : 1) difuzivitatea ; 2) drumul liber mediu ; 3) diametrul cinetic al moleculelor în aceste condiții.

6.4.3. Să se afle concentrația moleculelor de hidrogen în condițiile în care difuzivitatea este $D = 1{,}42 \cdot 10^{-4}$ m^2/s și viscozitatea $\eta = 8{,}5 \cdot 10^{-6}$ N·s/m^2.

6.4.4. Un avion zboară cu viteza $u = 360$ km/h. Considerînd că datorită viscozității, aerul este antrenat de avion numai pe o distanță $d = 4{,}0$ cm de la suprafața avionului, să se găsească forța tangențială f care acționează pe unitatea de suprafață a avionului. Se va considera diametrul moleculelor de aer $\sigma = 3{,}0$ Å și temperatura $\theta = 0$°C.

6.4.5. Un vas de volum $V = 1{,}00$ l conține bioxid de carbon (CO_2) la presiunea inițială $p_1 = 1{,}60$ ktorr. Deschizînd robinetul, gazul se scurge afară, în atmosferă, la presiunea $H = 735$ torr, printr-un capilar de lungime $l = 10$ cm și diametru $d = 0{,}10$ mm. După $t = 22$ min, presiunea din vas s-a redus la $p_2 = 1{,}35$ ktorr. Să se calculeze viscozitatea η și diametrul cinetic σ al moleculelor de CO_2, considerînd temperatura constantă, $\theta = 15$°C.

6.4.6. Să se calculeze viscozitatea gazului care umple spațiul dintre doi cilindri coaxiali, de raze $r_1 = 5{,}0$ cm, $r_2 = 5{,}2$ cm și înălțime $h = 25$ cm. Cilindrul exterior se rotește cu turația $\nu = 360$ rot/min, iar cel interior este menținut fix cu ajutorul unei forțe tangențiale, $F = 1{,}38 \cdot 10^{-3}$ N. Se va aproxima cu cazul plan. Să se evalueze presiunea minimă necesară pentru ca η să nu depindă de presiune.

6.4.7. Să se calculeze cu ce unghi φ se va roti un disc de rază $r = 10$ cm, suspendat pe un fir elastic cu modulul de torsiune (constanta de torsiune) $C = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ N·m/rad, dacă sub el, la distanța $h = 1{,}0$ cm, se rotește un disc identic cu viteza unghiulară $\omega = 50$ rad/s, viscozitatea aerului fiind $\eta = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ kg/m·s. Se va considera mișcarea aerului dintre discuri laminară și se vor neglija efectele de margine. La ce presiune a aerului, viscozitatea începe să depindă de presiune ?

Scanned with OKEN Scanner

Cît va fi unghiul φ, dacă aerul dintre discuri este ultrarărefiat (drumul liber mediu mult mai mare decît distanța dintre discuri), presiunea fiind $p = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ torr și viteza medie a moleculelor $\bar{v} = 450$ m/s?

6.4.8. Un disc ușor, de rază $r = 5{,}0$ cm și moment de inerție $I = 1{,}12 \cdot 10^{-6}$ kg·m², este suspendat pe un fir subțire într-un balon umplut cu heliu. Se măsoară perioada de înjumătățire a amplitudinii oscilațiilor de torsiune: $\tau = 208$ s. Se poate considera că pe distanțe mai mari decît r, de o parte și de alta a discului, gazul nu mai este antrenat de mișcarea discului. Să se evalueze viscozitatea heliului.

La ce presiune, perioada de înjumătățire începe să crească cu presiunea ($\theta = 17$°C)? Care este presiunea heliului, dacă perioada de înjumătățire a devenit $\tau = 8{,}0$ min?

6.4.9. Să se afle viteza maximă pe care o poate atinge o picătură de ploaie de diametru $d = 1{,}0$ mm în aer, la temperatura $\theta = 7{,}0$°C, considerînd diametrul moleculelor $\sigma = 3{,}0$ Å. În ce raport se schimbă această viteză, dacă în loc de aer avem hidrogen cu diametrul moleculei $\sigma' = 2{,}3$ Å?

6.5. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

6.5.1. Să se calculeze conductivitatea termică a clorului Cl_2, cunoscînd viscozitatea $\eta = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ N·s/m².

6.5.2. Cunoscînd difuzivitatea, $D = 1{,}00 \cdot 10^{-5}$ m²/s și conductivitatea termică, $\varkappa = 1{,}75 \cdot 10^{-2}$ W/m·K, a unui gaz triatomic, să se calculeze concentrația moleculelor.

6.5.3. Să se calculeze viscozitatea și conductivitatea termică a aerului la temperatura $\theta = 17$°C, considerînd diametrul moleculelor $\sigma = 3{,}0$ Å.

6.5.4. Într-un vas de volum $V = 2{,}0$ l se găsesc $N = 4{,}0 \cdot 10^{22}$ molecule de gaz biatomic. Să se afle difuzivitatea gazului, cunoscînd conductivitatea termică $\varkappa = 14$ mW/m·K.

6.5.5. Între două plăci mari paralele se află heliu ($\sigma = 2{,}0$ Å). Distanța dintre plăci este $d = 4{,}0$ cm. Placa inferioară se află la temperatura $\theta_1 = 20$°C, cea superioară la $\theta_2 = 100$°C. Să se calculeze densitatea fluxului de căldură q în două cazuri: presiunea $p_1 = 760$ torr, respectiv $p_2 = 7{,}6 \cdot 10^{-5}$ torr.

6.5.6. Un termos cilindric, cu raza interioară $r_1 = 9{,}0$ cm, raza exterioară $r_2 = 10{,}0$ cm și înălțimea $h = 20{,}0$ cm, este umplut cu gheață la 0°C, temperatura aerului exterior fiind $\theta = 20{,}0$°C. Să se calculeze: 1) presiunea maximă a aerului dintre pereți pentru care conductivitatea termică mai depinde încă de presiune. Se va considera diametrul moleculelor de aer $\sigma = 3{,}0$ Å, iar temperatura aerului dintre pereți egală cu media aritmetică a temperaturilor interioară și exterioară; 2) conductivitatea termică a aerului dintre pereți la presiunile $p_1 = 760$ torr și $p_2 = 1{,}00 \cdot 10^{-4}$ torr; 3) cantitatea de căldură Q, care trece în $t = 1{,}0$ min prin suprafața laterală a termosului [de rază medie $(r_1 + r_2) : 2$] datorită conductibilității termice, în cazul presiunilor de mai sus.

Scanned with OKEN Scanner

6.5.7. Pentru măsurarea diametrului cinetic al moleculelor de azot (N_2) s-a umplut cu el spaţiul dintre doi cilindri coaxiali lungi, de raze $r_1 = 0{,}50$ cm şi $r_2 = 2{,}0$ cm. Cilindrul interior era încălzit de o spirală avînd o rezistenţă pe unitatea de lungime a cilindrului, $R_0 = 19\ \Omega/\text{m}$, străbătută de un curent $I = 1{,}0$ A. Cilindrul exterior era menţinut la temperatura $\theta_2 = 0°\text{C}$. În regim staţionar, temperatura cilindrului interior a devenit $\theta_1 = 93°\text{C}$. Să se afle diametrul cinetic al moleculelor de azot. Presiunea gazului se ia relativ mică (zeci de torr), de aceea convecţia poate fi neglijată.

6.5.8. Pentru a măsura conductivitatea termică a petrolului s-au luat două sfere concentrice, de raze $R_1 = 5{,}0$ cm, $R_2 = 10{,}0$ cm, între care s-a introdus petrolul. Sferele erau menţinute la temperaturile constante $\theta_1 = 20°\text{C}$, $\theta_2 = 100°\text{C}$. S-a măsurat fluxul de căldură $Q = 15{,}8$ W, transmis de la o sferă la alta. Să se calculeze conductivitatea termică a petrolului.

Înlocuind petrolul cu heliu s-a obţinut acelaşi flux Q. Să se afle conductivitatea termică a heliului la 0°C.

6.5.9. Să se evalueze masa M_0 de aer lichid care se evaporă în unitatea de timp dintr-un vas Dewar, la care presiunea aerului dintre pereţi, la temperatura de cameră $T_2 = 293$ K, este $p = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ torr. Se dau: suprafaţa mediană a pereţilor $S = 600\ \text{cm}^2$, căldura de vaporizare a aerului lichid $l_v = 48{,}3$ cal/g şi temperatura de fierbere $T_1 = 93$ K. Drumul liber este mult mai mare decît distanţa dintre pereţi.

Indicaţie. Pentru simplificare se va considera că moleculele de aer ciocnindu-se alternativ de peretele cald şi de cel rece se reflectă de fiecare dată cu energia cinetică medie de translaţie corespunzătoare temperaturii peretelui respectiv.

6.6. MIŞCAREA BROWNIANĂ

6.6.1. Prin *mobilitatea* B a unei particule se înţelege coeficientul de proporţionalitate dintre viteza u de mişcare staţionară a particulei şi forţa constantă f, care provoacă această mişcare: $u = Bf$. Particulele aflîndu-se în cîmpul forţei f, posedă o energie potenţială ε_p şi deci va exista o distribuţie boltzmanniană a concentraţiei lor. Pe de o parte va exista un flux de particule în sensul forţei f, datorită acesteia, iar pe de altă parte, un flux de particule în sensul contrar, datorită gradientului de concentraţie: de la concentraţiile ridicate spre cele coborîte (difuzia după legea lui Fick). Punînd condiţia de regim staţionar, să se găsească relaţia dintre mobilitate şi difuzivitate (formula lui Einstein).

Care este mobilitatea particulelor sferice (de rază r) în cazul legii lui Stockes?

6.6.2. Fie un „gaz" de particule avînd o distribuţie izotropă după viteze şi o concentraţie care depinde numai de o singură coordonată (x). Să se exprime difuzivitatea D, în aceste condiţii, prin pătratul mediu al deplasării unei particule în direcţia axei Ox. Se presupune o concentraţie suficient de mică a particulelor, astfel încît interacţiunea dintre ele se poate neglija şi vitezele particulelor nu depind de coordonatele lor.

Scanned with OKEN Scanner

6.6.3. Să se calculeze deplasarea orizontală pătratică medie, în intervalul de timp $t = 1{,}0$ min, a particulelor de gummigut în apă, la temperatura $\theta = 20°C$, cunoscînd raza particulelor $r = 0{,}50$ μm și viscozitatea apei $\eta = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ kg/m·s.

6.6.4. Să se calculeze numărul lui Avogadro N_A, cunoscînd deplasarea pătratică medie $\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} = 1{,}50$ μm într-o direcție fixă orizontală, în intervalul de timp $t = 5{,}0$ min, a particulelor de gummigut, de rază $r = 0{,}385$ μm, în glicerină de viscozitate $\eta = 0{,}149$ kg/m·s, la temperatura $\theta = 20°C$.

6.6.5. Între plăcile unui condensator plan orizontal, cu distanța dintre plăci $d = 7{,}0$ mm, cade o picătură de ulei, în absența cîmpului electric, cu o viteză staționară v_1. Aplicînd o tensiune $U = 940$ V, picătura, purtînd o sarcină elementară, urcă cu o viteză staționară v_2, astfel încît $v_1 + v_2 = 0{,}268$ mm/s. Observînd mișcarea browniană a particulei într-o direcție orizontală fixă, s-a găsit deplasarea pătratică medie $\overline{(\Delta x)^2} = 1{,}05 \cdot 10^{-9}$ m^2 în timpul $t = 10{,}0$ s, la temperatura $T = 300$ K. Să se calculeze sarcina lui Faraday pe baza acestor date.

CAPITOLUL 7

FENOMENE FIZICE ÎN GAZE RAREFIATE. AMESTECURI DE GAZE

În abordarea și rezolvarea unor probleme cu caracter teoretic sau practic privind rarefierea gazelor și fenomenele de transport în vid se impun atenției o serie de considerații utile.

a) În gazele rarefiate sau ultrararefiate, raza moleculară poate fi neglijată în raport cu distanța relativ mare dintre moleculele acestora.

b) La presiuni joase, raza sferei de acțiune a unei molecule este atît de mică, încît atracția intermoleculară poate fi neglijată.

c) Drumul liber mediu $\overline{\lambda}$ în gazele rarefiate este de milioane de ori mai mare decît raza moleculară; astfel, la presiunea $p = 10^{-2}$ torr și temperatura de 20°C, $\overline{\lambda} = 5 \cdot 10^{-2}$ cm, ceea ce înseamnă că în aceste condiții, raza r a moleculei este de circa 10^6 ori mai mică decît $\overline{\lambda}$.

d) Într-un gaz aflat la presiunea foarte joasă $p = 10^{-10}$ atm se găsesc aproximativ 10^9 molecule/cm^3. În acest caz, $\overline{\lambda} \cong 10^5$ m.

e) Concentrația n a moleculelor dintr-un gaz la presiune p și $\overline{\lambda}$ sînt mărimi invers proporționale; cum n este proporțional cu p se deduce că $\overline{\lambda} \cdot p = \text{const.}$ (în aer la 20°C, $\overline{\lambda} \cdot p = 47 \cdot 10^{-4}$ torr·cm).

f) Gradul de vid se exprimă prin valoarea raportului dintre drumul liber mediu $\overline{\lambda}$ și dimensiunea d a recipientului uzual care conține gazul rarefiat sau ultrarefiat:

— vidul redus sau slab se caracterizează prin $\overline{\lambda} \ll d$ (1 torr $< p <$ 1 atm), are aplicații în industria chimică, farmaceutică etc.;

Scanned with OKEN Scanner

— vidul mediu (10^{-3} torr $< p < 10^{-1}$ torr), $\bar{\lambda}$ comparabil cu d;

— vidul înaintat sau înalt : $\bar{\lambda} \gg d$, 10^{-8} torr $< p < 10^{-3}$ torr;

— vidul ultraînalt : $10^{-12} < p < 10^{-8}$ torr ; are aplicații în fizica nucleară, în spectroscopia elementelor pure etc.

g) Difuziunea se produce mai rapid în gazele rarefiate decît în cele cu presiuni relativ mari. Difuzivitatea, $D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$, este invers proporțională cu presiunea, fiind dependentă direct de diametrul eficace σ al moleculelor.

h) Conductivitatea termică a gazelor începe să depindă de presiune la valori mici ale acesteia, după relația : $\varkappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_V$.

i) Coeficientul de frecare internă, $\eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}$, se micșorează cu scăderea presiunii gazului.

j) În gazele ultrarărefiate, nu se produc curenți de convecție.

Fenomenul de *efuziune*, întîlnit la trecerea unui gaz printr-o deschidere foarte mică sau mai multe orificii sau la trecerea printr-un mediu poros, este folosit la separarea componenților gazoși dintr-un amestec.

Acest proces, cunoscut sub numele de *atmolizà*, stă la baza separării izotopilor.

Procesele de efuziune izotermă a două gaze ultrarărefiate se produc independent, dată fiind absența ciocnirilor moleculare.

Procesul de curgere moleculară, apărut în condiții de efuziune termică a gazelor din incinte cu temperaturi diferite și urmat de apariția unei diferențe de presiuni, are la bază formula empirică stabilită de K n u d s e n, care dă volumul gazului ce străbate în timp de o secundă capilarul de legătură avînd lungimea l și diametrul d :

$$V = \frac{1}{6l}\sqrt{\frac{2\pi}{\rho}} \cdot d^3(p_1 - p_2).$$

Curgerea moleculară a gazelor ultrarărefiate prin capilare se subordonează unei asemenea formule, în care ρ este densitatea la o barie, $p_1 - p_2$ este diferența de presiune de la capetele capilarului.

Pentru amestecurile de gaze ideale sînt cunoscute cîteva legi esențiale care stabilesc legătura dintre parametrii de stare ai amestecurilor și parametrii corespunzători gazelor componente.

În amestecuri, gazele ocupă toate același volum și nu reacționează chimic între ele.

Fiecare gaz dintr-un amestec exercită o presiune ca și cum s-ar afla singur în tot volumul amestecului.

Legea lui Dalton exprimă faptul că presiunea unui amestec de gaze este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente : $P = \sum_i p_i$.

7.1. FENOMENE DE TRANSPORT ÎN CONDIȚII DE RAREFIERE

7.1.1. La ce presiune se află hidrogenul dintr-un recipient uzual, dacă densitatea sa este $\rho = 0{,}044$ g/l și temperatura 7°C ?

7.1.2. Cît ar trebui să măsoare latura unui microrecipient cubic care conține aer la presiunea atmosferică, pentru a se realiza astfel raportul caracteristic vidului înaintat ?

Scanned with OKEN Scanner

7.1.3. La ce presiune, concentraţia moleculelor unui gaz aflat la temperatura de 27°C este $n_0 = 3 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} ?

7.1.4. Să se determine presiunea hidrogenului dintre pereţii unui vas Dewar, situaţi la distanţa $d = 0{,}8$ cm unul de altul, astfel încît conductibilitatea termică să fie mai mică decît aceea corespunzătoare presiunii atmosferice. Se consideră temperatura de 27°C şi diametrul efectiv $\sigma = 2{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm.

7.1.5. Care este lungimea drumului liber mediu $\bar{\lambda}$ parcurs de moleculele de aer la temperatura de 17°C şi presiunea de 760 torr, ştiind că diametrul eficace este $3 \cdot 10^{-8}$ cm ?

7.1.6. Ce concentraţie maximă trebuie să aibă moleculele unui gaz închis într-un recipient sferic cu raza de 5 cm, pentru ca ele să nu se ciocnească ? Se consideră $\sigma = 2{,}5$ Å.

7.1.7. Care este densitatea aerului aflat în condiţiile recipientului din problema precedentă, ştiind că $\mu = 28{,}9$ kg/kmol ?

7.2. EFUZIUNE

7.2.1. Dintr-un recipient prevăzut cu un mic orificiu de arie S, practicat într-un perete subţire, ies în vid moleculele gazului conţinut. Ştiind că $n = N/V$, se cere distribuţia unghiulară a moleculelor care ies în unitatea de timp prin orificiu, considerînd distribuţia izotropă a moleculelor în recipient.

7.2.2. Două vase cu raportul volumelor $V_2/V_1 = 2$, menţinute la temperaturi constante $T_2/T_1 = 4$, sînt legate printr-un capilar de diametru mult mai mic decît $\bar{\lambda}$. Dacă, iniţial, presiunea gazului este aceeaşi în ambele vase, în ce sens va trece gazul prin capilar şi ce fracţiune din masa totală a gazului va trece dintr-un vas în celălalt ?

7.3. EFECTUL KNUDSEN

7.3.1. Volumul gazului care străbate în timp de o secundă capilarul de legătură dintre două incinte de temperaturi diferite este $V = 5 \cdot 10^{-9}$ m^3.

Ştiind că densitatea gazului în condiţii normale de presiune este $\rho_0 = 1{,}3$ kg/m^3, iar tubul capilar are lungimea $l = 0{,}05$ m şi diametrul secţiunii $d = 10^{-4}$ m, se cere să se afle diferenţa de presiune Δp existentă între cele două incinte, în condiţiile curgerii moleculare a gazului.

7.4. EFECTUL RADIOMETRIC

7.4.1. O morişcă cu palete plane, aflată într-un recipient ultrarărefiat, pune în evidenţă *efectul radiometric* datorită faptului că feţele au temperaturi diferite (radiometrul Crookes) şi sînt acţionate de aşa-numita forţă radiometrică. Dacă o faţă a paletelor este încălzită la $T_2 = 310$ K, iar cealaltă are $T_1 = 300$ K, care este ordinul de mărime al vitezei de mişcare a paletelor ? Se consideră rectilinie mişcarea paletei.

Scanned with OKEN Scanner

7.5. AMESTECURI DE GAZE

7.5.1. Într-un vas cu capacitatea de 3 l se află un amestec de hidrogen şi azot, la temperatura de 27°C. Să se determine presiunea acestui amestec, ştiindu-se că presiunea parţială a hidrogenului este $p_1 = 0{,}45$ atm, iar cantitatea de azot aflată în vas este de 0,9 mol.

7.5.2. Într-un recipient cu capacitatea de 5 l se introduc: 2 l de azot la presiunea de 5 at, 3 l de hidrogen la 3 at şi 3 l de bioxid de carbon la 2 at. Să se determine presiunea amestecului de gaze din recipient, considerînd temperatura constantă.

7.5.3. Într-un tub barometric, aşezat cu extremitatea deschisă într-un vas cu apă, se află 16 cm^3 de hidrogen amestecat cu vapori de apă. Ştiind că la temperatura de 18°C şi la presiunea atmosferică normală, apa se ridică în tub pînă la 22 de cm deasupra nivelului ei din vas, se cere cantitatea de hidrogen din amestec.

7.5.4. Ştiind că într-un amestec se află de trei ori mai mult oxigen decît hidrogen (în greutate) se cere: *a)* volumul V ocupat de 8 g din acest amestec, la $t_0 = 0$°C şi presiunea de 1 atm; *b)* presiunea avută la 60°C de această masă din amestec, dacă volumul ei este $V' = 7$ l.

Se dau: $\rho_1 = 1{,}106$ — densitatea relativă a oxigenului, $\rho_2 = 0{,}069$ — densitatea relativă a hidrogenului, $\rho_0 = 1{,}293$ kg/m^3 — densitatea absolută a aerului.

7.5.5. Să se afle masa moleculară efectivă a aerului, considerîndu-l un amestec de 80% azot şi 20% oxigen; se ia în consideraţie conţinutul procentual masic.

Scanned with OKEN Scanner

III. GAZE REALE

CAPITOLUL 8

ECUAȚIILE DE STARE ALE GAZULUI REAL

Ecuațiile de stare ale sistemelor fizice se stabilesc pe cale experimentală sau teoretic, în cadrul fizicii statistice. Pentru gazul real s-a propus un număr imens de ecuații termice de stare. Prezintă interes cele care au interpretare fizică simplă, cum sînt :

— *ecuația van der Waals* care, pentru ν moli de gaz, se exprimă :

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT, \tag{8.1}$$

unde p, V și T sînt presiunea, volumul și temperatura gazului, b se numește covolum, reprezentînd volumul propriu al moleculelor dintr-un mol de gaz, care nu poate fi neglijat cînd domină forțele de respingere dintre molecule, iar parametrul a caracterizează prezența forțelor de atracție dintre molecule, datorită cărora trebuie luată în seamă presiunea internă care se exprimă :

$$p_i = \frac{\nu^2 a}{V^2}. \tag{8.2}$$

Cu R se notează constanta universală a gazelor ;

— *ecuațiile Diterici* care au expresiile :

$$p(V - \nu b) = \nu RT e^{-\frac{\nu a}{RTV}}, \tag{8.3}$$

$$\left(p + \frac{\nu^{5/3} a}{V^{5/3}}\right)(V - \nu b) = \nu RT; \tag{8.4}$$

unde a și b au aceleași semnificații ca în cazul ecuației van der Waals.

Ecuațiile termice de stare ale gazului real se pot exprima prin dezvoltarea în serie după puterile lui $\frac{1}{V}$, sub forma :

$$p = \frac{\nu RT}{V} + \frac{B(T)}{V^2} + \frac{C(T)}{V^3} + \dots \tag{8.5}$$

unde mărimile $B(T)$, $C(T)\dots$ se numesc al doilea, al treilea ș.a.m.d. *coeficienți viriali*, care pot fi determinați atît experimental cît și teoretic.

În condițiile în care gazul real nu este prea dens $\left(\frac{\nu b}{V} \ll 1\right)$ și se consideră numai interacții intermoleculare binare, calculul cinetic-molecular duce la următoarele expresii pentru parametrii a și b :

$$b = \frac{2\pi\sigma^3}{3} N_A = 4V_0, \tag{8.6}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$a = -2\pi N_A^2 \int_\sigma^\infty E_p(r) r^2 \, dr, \tag{8.7}$$

unde V_0, N_A și σ sînt respectiv volumul molar, numărul lui Avogadro și diametrul efectiv al moleculelor, iar $E_p(r)$ reprezintă energia potențială de interacție intermoleculară binară.

Cunoscînd ecuațiile termice de stare, se pot calcula coeficienții termici ai sistemului gaz real, pe baza relațiilor de definiție:

$$\left.\begin{aligned} &\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \text{ coeficient de dilatare} \\ &\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \text{ coeficient termic al presiunii} \\ &K_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \text{ și } K_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \text{ coeficienții de compresibilitate izoterm și adiabatic.} \end{aligned}\right\} \tag{8.8}$$

Între coeficienții termici există o relație funcțională independentă de forma ecuației termice de stare și anume:

$$\alpha = -p\beta K_T. \tag{8.9}$$

Ecuația calorică de stare a unui sistem poate fi determinată și pe cale termodinamică, dacă se cunoaște din experiență dependența energiei interne de temperatură și ecuația termică de stare, pe baza relației:

$$U(V, T) = \nu \int C_V \, dT + \int \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV + U_0. \tag{8.10}$$

Cînd parametrii independenți care caracterizează sistemul sînt p și T, ecuația calorică de stare se exprimă cu ajutorul entalpiei, prin relația:

$$H(p, T) = \nu \int C_p \, dT + \int \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right] dp + H_0. \tag{8.11}$$

Coeficienții calorici — căldura molară la volum constant C_V, căldura molară la presiune constantă C_p, căldura latentă molară de dilatare Λ_V și căldura latentă molară de variație a presiunii Λ_p — se exprimă cu ajutorul principiilor termodinamicii prin relațiile:

$$C_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \quad C_p = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p; \tag{8.12}$$

$$\Lambda_V = \frac{T}{\nu}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad \Lambda_p = -\frac{T}{\nu}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{8.13}$$

Relațiile dintre căldurile molare se exprimă:

$$C_p - C_V = \frac{T}{\nu}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \tag{8.14}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}, \text{ indicele adiabatei.} \tag{8.15}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a ajunge la expresiile (8.10), (8,11), (8.13) şi (8.14) s-au folosit relaţiile :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\,; \tag{8.16}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V. \tag{8.17}$$

Cantitatea elementară de căldură se exprimă :

$$\delta Q = \nu(C_V\, dT + \Lambda_V\, dV)\,; \tag{8.18}$$

$$\delta Q = \nu(C_p\, dT + \Lambda_p\, dp). \tag{8.19}$$

Studiind familia izotermelor gazului real, trasate experimental sau teoretic, pot fi obţinute numeroase informaţii cu privire la transformarea de fază vapori-lichid (lichefierea gazelor) şi invers (condensarea).

Izotermele experimentale pot fi reprezentate în sistemul de coordonate $pV-p$ (reprezentarea A m a g a t), ca în figura 8.I, *a* sau în sistemul de coordonate $p-V$ (reprezentarea A n d r e w s), ca în figura 8.I, *b*.

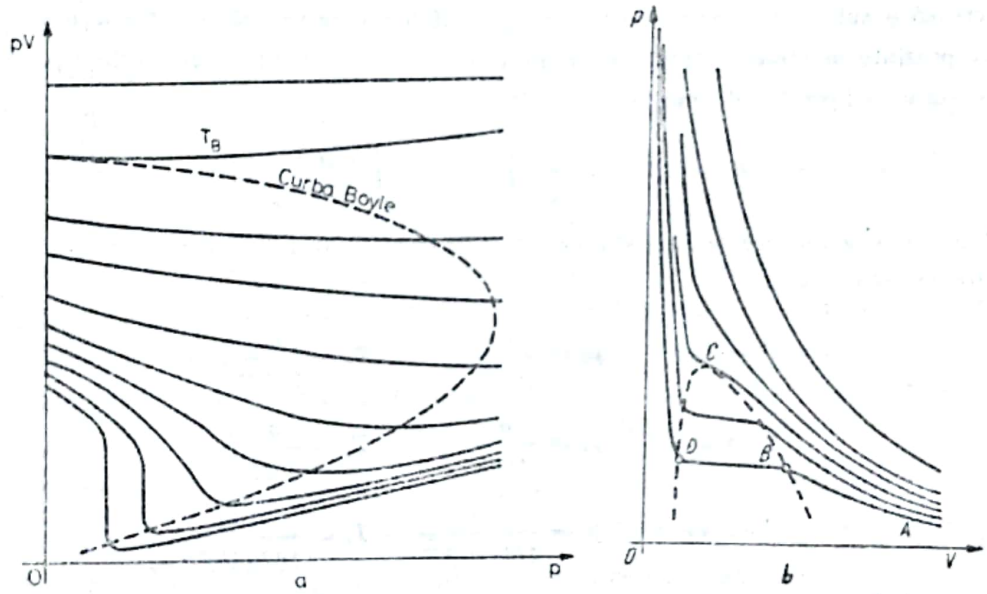


Fig. 8.I

Curba punctată din figura 8.I, *a*, care uneşte minimele izotermelor, se numeşte *curba Boyle*. Izoterma care îşi are minimul pe axa ordonatelor se numeşte *izoterma Boyle*, căreia îi corespunde *temperatura Boyle*, T_B. Ecuaţia curbei Boyle se determină eliminînd temperatura din relaţiile :

$$\left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T = 0\,;\; p = p(V,\; T). \tag{8.20}$$

Temperatura Boyle se obţine rezolvînd simultan ecuaţiile :

$$\left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T = 0\,;\; p = 0\;\; (V \to \infty). \tag{8.21}$$

Utilizînd ecuaţiile termice de stare (8.1), (8.3) şi (8.4) se obţin, respectiv, următoarele expresii pentru ecuaţia Boyle şi temperatura Boyle:

$$p_B V_B = \frac{\nu a}{b V_B}(V_B - 2\nu b);\quad T_B = \frac{a}{Rb};$$

$$p_B V_B = \frac{\nu a}{b} e^{-\frac{\nu b}{V_B - \nu b}};\quad T_B = \frac{a}{Rb}; \tag{8.22}$$

$$p_B V_B = \frac{a}{3b}\left(\frac{\nu}{V_B}\right)^{2/3}(2V_B - 5\nu b);\quad T_B \to \infty.$$

Curba punctată din figura 8.1, *b*, care uneşte capetele palierelor izotermelor din această reprezentare, delimitînd domeniul de existenţă simultană la echilibru a celor două faze, se numeşte *curbă de saturaţie*. Ecuaţia curbei de saturaţie se obţine eliminînd temperatura din relaţiile:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ şi } p = p(V, T). \tag{8.23}$$

Maximul acestei curbe trece prin punctul de inflexiune al unei izoterme. Acest punct reprezintă starea critică a substanţei, iar izoterma corespunzătoare care separă izotermele monotone de cele care prezintă maxime şi minime se numeşte *izotermă critică*. Parametrii critici p_c, V_c şi T_c pot fi determinaţi rezolvînd simultan ecuaţiile:

$$p_c = p_c(V_c, T_c);\quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0;\quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0. \tag{8.24}$$

Cînd ecuaţiile termice de stare sînt cele date de (8.1), (8.3) şi (8.4) se obţin respectiv pentru *parametrii critici* expresiile:

$$V_c = 3\nu b;\quad p_c = \frac{a}{27b^2};\quad T_c = \frac{8a}{27bR}; \tag{8.25}$$

$$V_c = 2\nu b;\quad p_c = \frac{a}{4b^2e^2};\quad T_c = \frac{a}{4bR}; \tag{8.26}$$

$$V_c = 4\nu b;\quad p = \frac{a}{16b(4b)^{2/3}};\quad T_c = \frac{15a}{16R(4b)^{2/3}}. \tag{8.27}$$

Ecuaţiile termice de stare ale gazului real, care depind de doi parametrii de corecţie, pot fi scrise sub o formă universală, independentă de natura gazului, dacă se utilizează *parametrii reduşi*, care se definesc astfel:

$$\pi = \frac{p}{p_c};\quad \omega = \frac{V}{V_c};\quad \theta = \frac{T}{T_c}. \tag{8.28}$$

Ecuaţiile reduse corespunzătoare ecuaţiilor termice de stare (8.1), (8.3) şi (8.4) se exprimă:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\theta; \tag{8.29}$$

$$\pi(2\omega - 1) = \theta e^{2\left(1 - \frac{1}{\omega\theta}\right)}; \tag{8.30}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\left(\pi + \frac{4}{\omega^{5/3}}\right)(4\omega - 1) = 150. \qquad (8.31)$$

Toate aceste ecuații admit legea stărilor corespondente.

În toate cazurile în care se folosește ecuația van der Waals, parametrii a și b se vor lua din tabele.

8.1. ECUAȚII TERMICE DE STARE. COEFICIENȚI TERMICI

8.1.1. Considerăm hidrogenul gaz real, care se supune ecuației van der Waals, în condiții în care forțele de atracție dintre moleculele sînt neglijabile $\left(\frac{p_i}{p} \ll 1\right)$, unde cu p_i am notat presiunea internă. Să se determine : a) expresiile coeficienților termici ai gazului, — coeficientul de dilatare $\alpha^{(r)}$, coeficientul termic al presiunii $\beta^{(r)}$ și coeficientul de compresibilitate izotermă $K_T^{(r)}$ —, în aceste condiții și să se compare cu expresiile lor corespunzătoare gazului ideal, $\alpha^{(i)}$, $\beta^{(i)}$ și $K_T^{(i)}$; b) cît trebuie să fie presiunea acestui gaz, pentru ca eroarea care se face calculînd numărul de moli, considerîndu-l ideal, să fie mai mică decît 26,3% ? Temperatura gazului este de 27°C.

8.1.2. O masă de oxigen, considerat gaz real care se supune ecuației van der Waals, se găsește în astfel de condiții că forțele de respingere dintre molecule pot fi neglijate $\left(\frac{\nu b}{V} \ll 1\right)$, unde ν este numărul de moli de gaz, iar b este covolumul (volum propriu molar). Să se determine : a) expresiile coeficienților termici ai gazului în aceste condiții, funcții de raportul $\frac{p}{p_i}$ și să se compare cu expresiile corespunzătoare pentru gazul ideal ; b) valoarea presiunii interne p_i, știind că temperatura calculată, considerînd gazul ca ideal, ar fi cu 1,36°C mai mică decît calculată în condițiile de mai sus ; c) valoarea presiunii gazului la care coeficientul termic al presiunii, $\beta^{(r)}$, este de 1,001 ori mai mare decît coeficientul corespunzător al gazului ideal, $\beta^{(i)}$.

8.1.3. O masă $m = 160$ kg de oxigen, care se supune ecuației lui van der Waals, ocupă un volum inițial V la temperatura absolută T. Să se determine : a) dependența $\frac{\nu b}{V} = f\left(\frac{T}{T_1}\right)$, în condițiile în care presiunea crescînd de patru ori, volumul să scadă de două ori pentru $\frac{T}{T_1} \in [1, \infty)$, unde T_1 este temperatura absolută constantă a stării finale și să se reprezinte grafic această dependență ; b) volumul V de la care gazul evoluează izoterm ; c) să se calculeze V în condițiile de la punctul (a) pentru $\frac{T}{T_1} \to \infty$.

8.1.4. O cantitate de hidrogen se găsește la temperatura $t = 27$°C și presiunea $p = 24{,}93 \cdot 10^4 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Să se calculeze densitatea gazului, considerînd că hidrogenul în asemenea condiții se supune ecuației van der Waals (se va folosi metoda aproximațiilor succesive).

Scanned with OKEN Scanner

8.1.5. O cantitate $m = 96$ kg de oxigen, care se supune ecuației de stare van der Waals, se găsește în starea caracterizată de parametrii p_1, V_1 și T_1. Să se determine volumul inițial ocupat de această cantitate de gaz, dacă mărindu-i presiunea de patru ori, volumul și temperatura îi scad de două ori.

8.1.6. O cantitate de oxigen, care se supune ecuației van der Waals, se găsește în starea caracterizată de parametrii p_1, T_1 și ρ_1, unde ρ_1 este densitatea. Să se determine: *a*) densitatea gazului în starea inițială, dacă mărindu-i presiunea de patru ori, densitatea îi crește de două ori, iar temperatura îi scade de două ori; *b*) densitatea inițială a gazului, în cazul în care păstrînd temperatura constantă, mărindu-i presiunea de patru ori, densitatea crește de două ori.

8.1.7. Calculînd cu ajutorul ecuației van der Waals coeficienții termici $\alpha^{(r)}$, $\beta^{(r)}$ și $K_T^{(r)}$, să se arate că este satisfăcută ecuația generală bine cunoscută $\alpha^{(r)} = -p\beta^{(r)} K_T^{(r)}$.

8.1.8. O cantitate de heliu, care se supune ecuației van der Waals, se găsește la o temperatură absolută care este $\frac{2}{3}$ din temperatura pentru care al doilea coeficient virial $B(T)$ se anulează. Cunoscînd raportul dintre al treilea coeficient virial și al doilea coeficient virial $\frac{C(T)}{B(T)} = -9{,}36 \cdot 10^{-2}$ m^3, să se calculeze numărul de kilomoli de gaz.

8.1.9. O cantitate de heliu, care se supune ecuației Diterici (8.3), se găsește la o temperatură absolută care este $\frac{2}{3}$ din temperatura pentru care al doilea coeficient virial $B(T)$ se anulează. Cunoscînd raportul dintre al treilea și al doilea coeficient virial $\frac{C(T)}{B(T)} = -11{,}7 \cdot 10^{-2}$ m^3, să se calculeze numărul de kilomoli de gaz.

8.1.10. Fie argonul un gaz nu prea dens $\left(\frac{\nu b}{V} \ll 1\right)$, cu energia potențială de interacție binară reprezentată printr-o groapă de potențial dreptunghiulară, cu adîncimea $-\varepsilon$ și lățimea 4σ. Cunoscînd parametrii a și b pentru argon, să se determine parametrii ε și σ (diametrul efectiv al moleculelor).

8.2. ECUAȚIA CALORICĂ DE STARE. COEFICIENȚI CALORICI

8.2.1. Considerăm o cantitate de 10^2 kilomoli de bioxid de carbon, gaz real aflat într-un recipient de volum $V = 5 \cdot 10^3$ l (care se supune ecuației van der Waals), în condiții în care forțele de atracție dintre molecule sînt neglijabile $\left(\frac{p}{p_i} \ll 1\right)$. Să se determine: *a*) expresiile căldurilor latente molare de dilatare, $\Lambda_V^{(r)}$ și de variație a presiunii, $\Lambda_p^{(r)}$ și să se compare cu expresiile corespunzătoare pentru gazul ideal, $\Lambda_V^{(i)}$ și $\Lambda_p^{(i)}$; *b*) să se arate că, în aceste condiții, este adevărată relația lui Mayer: $C_p - C_V = R$; *c*) să se calculeze valoarea presiunii pentru care raportul $\frac{\Lambda_p^{(r)}}{\Lambda_V^{(r)}} = -7{,}4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^5}{\text{N}}$.

Scanned with OKEN Scanner

8.2.2. Să se demonstreze ca pentru gazul care se supune ecuației van der Waals, căldura molară la volum constant C_V depinde numai de temperatură și să se afle ecuația calorică de stare în acest caz. Să se exprime ecuația calorică de stare, în cazul în care $C_V = \text{const.}$

8.2.3. Să se găsească ecuația procesului adiabatic pentru un gaz care se supune ecuației van der Waals, presupunînd $C_V = \text{const.}$

8.2.4. O masă de oxigen, considerat gaz real care se supune ecuației van der Waals, se găsește în astfel de condiții că forțele de respingere dintre molecule pot fi neglijate $\left(\frac{\nu b}{V} \ll 1\right)$. Să se determine : *a*) dependența de raportul $\frac{p}{p_i}$ a coeficienților calorici $\Lambda_V^{(r)}$, $\Lambda_p^{(r)}$, a diferenței $C_p - C_V$ și a coeficientului de compresibilitate adiabatică $K_S^{(r)}$; *b*) considerînd aceeași valoare pentru C_V ca în cazul gazului ideal și raportul coeficienților calorici $\frac{\Lambda_p^{(r)}}{\Lambda_p^{(i)}} = 1{,}002$, să se afle valoarea raportului coeficienților termici, $\frac{K_T^{(r)}}{K_S^{(r)}}$; *c*) valorile indicelui adiabatic γ și a căldurii molare C_p ; *d*) raportul $\frac{p}{p_i}$.

8.2.5. O masă de oxigen care se supune ecuației van der Waals, prin destindere își mărește volumul de cinci ori, efectuînd un lucru mecanic împotriva forțelor de atracție moleculară $L = 1{,}36 \cdot 10^5$ J. Știind că volumul inițial al gazului este $V = 0{,}2$ m^3, să se calculeze masa gazului.

8.2.6. O cantitate $\nu = 8$ kmoli de vapori de apă, care se găsește într-un volum $V_1 = 0{,}25$ m^3, suferă o transformare în care volumul crește de opt ori. Considerînd $C_V = \text{const.}$, variația energiei interne în această transformare poate fi calculată utilizînd ecuația van der Waals sau ecuația Diterici (8.4). Presupunînd că parametrul *a* din ecuația van der Waals are valoarea din tabele, cît trebuie să fie valoarea parametrului *a'* din ecuația Diterici, pentru ca variația de energie să fie aceeași ?

8.3. IZOTERMELE GAZULUI REAL. CURBA BOYLE ȘI STAREA CRITICĂ

8.3.1. Se consideră izotermele bioxidului de carbon gaz în reprezentarea lui Amagat, $pV = f(p)$, ca în figura 8.I, *a*. Să se determine : *a*) dependența pantei unei izoterme de produsul pV, coeficienții de compresibilitate izotermă $K_T^{(r)}$ și $K^{(i)}$. Să se studieze comportarea gazului real în stările reprezentate prin punctele de pe porțiunile ascendente și descendente ale izotermelor, în raport cu comportarea gazului ideal și să se explice această comportare pe baza structurii moleculare ; *b*) ecuația curbei Boyle, utilizînd ecuația de stare van der Waals ; *c*) dependența temperaturii Boyle T_B de parametrii van der Waals *a* și *b* și să se arate că pentru $T > T_B$ rezultă $K_T^{(r)} < K_T^{(i)}$; *d*) ecuația termică de stare a gazului în stare Boyle, determinată de parametrii p_B, V_B și T_B.

8.3.2. O cantitate $\nu = 4$ kilomoli de azot, care se supune ecuației van der Waals, se găsește într-o stare de pe curba Boyle ce corespunde unei temperaturi absolute care este 4/9 din temperatura Boyle. Să se calculeze volumul, presiunea și temperatura gazului în aceste condiții.

Scanned with OKEN Scanner

8.3.3. O cantitate de oxigen, care se supune ecuației van der Waals, se găsește într-o stare de pe curba Boyle corespunzătoare unei temperaturi absolute de două ori mai mici decît temperatura Boyle. Știind că volumul și presiunea au valorile $V_B = 2{,}05 \cdot 10^3$ l, $p_B = 4{,}3 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, să se determine: *a*) dependența $p_B V_B = f(T)$; *b*) numărul de kilomoli și temperatura gazului în condițiile date.

8.3.4. O masă $m = 220$ kg de bioxid de carbon gaz, care se supune ecuației van der Waals, se găsește la o temperatură care este $\frac{5}{6}$ din temperatura Boyle. Să se determine: *a*) volumul gazului V_0 cînd abaterea de la idealitate, în ce privește valoarea presiunii, este nulă; *b*) în ce raport se găsește volumul gazului față de V_0, cînd abaterea relativă, de la idealitate, a valorilor presiunii este pozitivă sau negativă? Să se comenteze rezultatele.

8.3.5. Se consideră izotermele CO_2 gaz în reprezentarea Amagat, $pV = f(p)$, ca în figura 8.I, *a*. Să se determine: *a*) ecuația curbei Boyle pe baza ecuației Diterici (8.3); *b*) temperatura Boyle funcție de corecțiile *a* și *b*, conținute în ecuația Diterici; *c*) ecuația de stare a gazului în starea Boyle.

8.3.6. Să se rezolve problema precedentă, considerînd că gazul real se supune ecuației Diterici (8.4).

8.3.7. O cantitate de hidrogen, care se supune ecuației van der Waals, are densitatea în starea critică $\rho_c = 25{,}23$ g/l. Să se calculeze diametrul efectiv σ al moleculelor de hidrogen.

8.3.8. Să se determine densitatea bioxidului de carbon gaz în starea critică ρ_c, cunoscînd: $T_c = 304$ K și $p_c = 73$ atm.

8.3.9. O cantitate de azot se supune ecuației Diterici (8.3). Să se determine: *a*) parametrii critici funcție de corecțiile *a* și *b* și să se stabilească ecuația stării critice; *b*) densitatea azotului în starea critică, cunoscînd $T_c = 126$ K și $p_c = 33{,}6$ atm.

8.3.10. Să se rezolve problema precedentă, considerînd că ecuația termică de stare a azotului este ecuația Diterici (8.4).

8.3.11. Fie un gaz dens care se supune ecuației van der Waals. Să se arate că în starea critică, coeficientul de dilatare $\alpha^{(r)}$ și coeficientul de compresibilitate izotermă $K_T^{(r)}$ tind la infinit.

8.4. ECUAȚIA TERMICĂ DE STARE REDUSĂ. LEGEA STĂRILOR CORESPONDENTE

8.4.1. Utilizînd ecuația redusă van der Waals, să se reprezinte grafic în sistemul de coordonate $\pi - \omega$ izotermele, curba care mărginește domeniul stărilor instabile $\left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_\theta = 0$ și curba Boyle $\left(\frac{\partial \pi \omega}{\partial \pi}\right)_\theta = 0$.

8.4.2. Să se stabilească ecuațiile reduse de stare pentru gazul real, cînd acesta se supune ecuațiilor Diterici (8.3) și (8.4).

Scanned with OKEN Scanner

8.4.3. Să se determine raportul temperaturilor reduse a două gaze reale, cunoscînd raportul presiunilor reduse $\frac{\pi_1}{\pi_2} = 9$, raportul volumelor reduse $\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{1}{3}$ și volumul redus $\omega_2 = 2$.

8.4.4. Un gaz, care se supune ecuației van der Waals, se află în condiții în care presiunea este de șase ori mai mare decît presiunea critică, iar volumul este de două ori mai mare decît volumul critic. Să se determine : *a*) ecuația de stare redusă a gazului, pentru o masă oarecare de gaz ; *b*) de cîte ori este mai mare temperatura gazului decît temperatura sa critică ?

CAPITOLUL 9

APLICAȚII ALE PRINCIPIILOR TERMODINAMICII LA STUDIUL PROCESELOR ÎN GAZE REALE

Împreună cu energia internă, entalpia și cantitatea de căldură, ale căror expresii sînt date de relațiile (8.10), (8.11), (8.18) și (8.19), în diverse procese intervin *funcții caracteristice*, care pot fi calculate dacă se cunoaște expresia entropiei funcție de diverși parametrii, adică :

$$S(V,\ T) = \nu\left[\int C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V + S_{0V}\right]; \tag{9.1}$$

$$S(p,\ T) = \nu \int C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} - \int \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p + S_{0p}. \tag{9.2}$$

Fiecărei izoterme van der Waals îi corespunde un palier care determină presiunea vaporilor saturanți la temperatura dată. Poziția acestui palier se determină cu ajutorul regulii lui Maxwell, potrivit căreia suprafețele cuprinse între palier și buclele izotermelor teoretice sînt egale.

Printre procesele care au loc în gaze reale și care pot avea ca rezultat răcirea lor, sînt destinderea adiabatică în vid (detenta Joule) și efectul Joule-Thomson. Cantitativ, aceste procese sînt caracterizate prin coeficientul diferențial Joule și coeficientul diferențial Joule-Thomson, care se definesc :

$$\mathrm{d}U = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{\nu C_V}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]; \tag{9.3}$$

$$\mathrm{d}H = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{\nu C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]. \tag{9.4}$$

Din aceste relații rezultă că, dependent de natura ecuației termice de stare, în principiu, gazul se poate încălzi sau răci în aceste procese. De asemenea, este posibilă o temperatură de inversie T_i pentru care coeficienții diferențiali se anulează sau o curbă de inversie $p_i = f(T_i)$, care delimitează domeniul valorilor pozitive de domeniul valorilor negative ale coeficienților.

Scanned with OKEN Scanner

9.1. FUNCȚII CARACTERISTICE

9.1.1. O cantitate $m = 64$ kg de oxigen, care se supune ecuației van der Waals, se destinde izobar de la un volum $V_1 = 2V_c$ pînă la un volum de două ori mai mare. Știind că în acest proces, variația entalpiei gazului este $\Delta H = 1{,}327 \cdot 10^7$ J, să se calculeze presiunea gazului.

9.1.2. O cantitate $\nu = 2$ kmoli de heliu primește o cantitate de căldură $Q = 831{,}6$ cal pentru a se destinde izoterm de la volumul $V_1 = 40{,}468 \cdot 10^2$ l pînă la volumul $V_2 = 80{,}468 \cdot 10^2$ l. Să se determine temperatura gazului, considerînd că acesta se supune ecuației van der Waals.

9.1.3. O masă $m = 8{,}8$ kg de bioxid de carbon gaz se destinde izoterm în vid pînă la un volum de cinci ori mai mare decît cel inițial, primind cantitatea de căldură $Q = 3{,}64 \cdot 10^4$ cal. Considerînd că gazul se supune ecuației van der Waals, să se calculeze volumul final al gazului.

9.1.4. O masă $m = 36$ kg vapori de apă, care se supun ecuației van der Waals, se destinde izoterm pînă la un volum $V_2 = 5{,}56 \cdot 10^3$ l, care este de șapte ori mai mare decît cel inițial. Să se calculeze variația energiei interne în această transformare.

9.1.5. O cantitate $\nu = 10$ kilomoli de oxigen, care se supune ecuației van der Waals, se destinde izoterm la temperatura $T = 200$ K, astfel încît volumul crește de la $V_1 = 2V_c$ pînă la $V_2 = 3V_c$ unde V_c este volumul critic. Să se determine : *a*) variația de entropie ΔS și variația energiei interne ΔU, în această transformare ; *b*) cantitatea de căldură Q schimbată cu termostatul ; *c*) lucrul mecanic L efectuat de gaz ; *d*) variația energiei libere. Se dă $\ln \frac{8}{5} = 0{,}47$.

9.1.6. Dacă în rețeaua izotermelor van der Waals (trasate în sistemul de coordonate p—V) se unesc punctele de maxim între ele și punctele de minim între ele, delimităm în interior domeniul stărilor pentru care $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$.

a) Să se demonstreze termodinamic faptul că aceste stări sînt instabile (de neechilibru) ; *b*) să se arate care este presiunea de echilibru ce corespunde coexistenței a două faze pentru o izotermă van der Waals dată și să se stabilească regula lui Maxwell ; *c*) demonstrația termodinamică este absolut riguroasă ?

9.1.7. Utilizînd metoda termodinamică din problema precedentă și ecuația lui van der Waals, să se dea o demonstrație riguroasă regulii lui Maxwell.

9.1.8. Să se calculeze randamentul mașinii Carnot reversibile, considerînd ca substanță de lucru gazul real care se supune ecuației van der Waals și pentru care $C_V = \text{const}$.

9.1.9. O cantitate de gaz biatomic, ce se supune ecuației van der Waals, pentru care se consideră căldura molară C_V ca în cazul gazului ideal, se destinde de la volumul $V_1 = 2V_c$ pînă la volumul $V_2 = 3V_c$, astfel încît temperatura absolută finală este $\frac{8}{5}$ din cea inițială. Cunoscînd că variația de entropie în acest proces este $\Delta S = 3{,}29 \cdot 10^4 \frac{\text{cal}}{\text{grd}}$, să se calculeze numărul de kilomoli de gaz. Se dă $\ln \frac{8}{5} = 0{,}47$.

Scanned with OKEN Scanner

9.1.10. Se dă aria cuprinsă între porțiunea de izotermă van der Waals delimitată de capetele palierului corespunzător presiunii vaporilor saturanți ai unei substanțe și abscisa V, ca fiind $A = 4 \cdot 10^4$ J. Fie $F(V, T)$ energia liberă ce caracterizează această substanță. *a*) Să se arate că punctelor de la capetele palierului le corespund pe curba $F(V)$ pentru T dat, puncte ce au tangentă comună; *b*) să se calculeze variația energiei libere la transformarea de fază lichid-vapori și presiunea vaporilor saturanți, cunoscînd că în această transformare, volumul substanței crește cu 20 l.

9.2. PROCESE DE RĂCIRE CU GAZE REALE

9.2.1. O cantitate de oxigen, care se supune ecuației van der Waals, se găsește într-un balon de volum $V_1 = 2 \cdot 10^3$ l, care este legat printr-un tub de volum neglijabil, prevăzut cu robinet, de un balon vidat cu volumul de trei ori mai mic decît V_1. Deschizînd robinetul, gazul se destinde adiabatic și se răcește cu $\Delta t = 1{,}36°C$. Să se calculeze numărul de kilomoli de gaz. Se consideră $C_V = \text{const}$.

9.2.2. În două vase de volume V_1 și $V_2 = 4V_1$, care pot comunica printr-un tub de volum neglijabil prevăzut cu robinet, se găsește azot la aceeași temperatură. Cînd robinetul este închis, în fiecare vas se găsește aceeași cantitate de gaz $\nu = 8{,}31 \cdot 10^{-3}$ kmol. Deschizînd robinetul, are loc o destindere adiabatică în care temperatura variază cu $\Delta t = 1{,}36 \cdot 10^{-2}$ °C. Să se determine: *a*) dacă gazul se încălzește sau se răcește după deschiderea robinetului; *b*) mărimea volumului V_2.

9.2.3. Să se calculeze coeficientul diferențial Joule-Thomson $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ pentru un gaz van der Waals nu prea dens, în aproximația de prim ordin în corecțiile $\frac{\nu b}{V}$ și $\frac{p_i}{p}$. Apoi, să se găsească temperatura de inversie T_i (pentru care $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$) și să se exprime funcție de temperatura critică T_c.

În aceste condiții, pentru o variație integrală a presiunii Δp, temperatura azotului variază de la $T_1 = \frac{T_i}{2}$ pînă la $T_2 = \frac{T_i}{3}$, unde $T_i = 850{,}5$ K. Considerînd pentru căldura molară C_V aceeași valoare ca în cazul gazului ideal, să se calculeze variația integrală de presiune Δp.

9.2.4. Cu ajutorul ecuațiilor de stare reduse (8.29) și (8.30), să se stabilească ecuațiile curbelor de inversie $\pi_i = f(\theta_i)$ și să se reprezinte grafic. Să se calculeze cele două temperaturi de inversie pentru $\pi_i \to 0$.

Scanned with OKEN Scanner

IV. PROPRIETĂȚILE LICHIDELOR

CAPITOLUL 10

DILATAREA LICHIDELOR

Legea dilatării volumice a corpurilor lichide este:

$$\Delta V = V_0 \gamma t,$$

unde V_0 este volumul la 0°C, γ coeficientul mediu de dilatare volumică a lichidului, definit pentru temperatura de referință 0°C, iar t temperatura Celsius măsurată de la 0°C.

Se observă ușor că $[\gamma]_{SI} = K^{-1}$.

Sub altă formă, avînd în vedere că $\Delta V = V - V_0$, legea dilatării volumice se scrie:

$$V = V_0(1 + \gamma t).$$

Se definesc coeficienți de dilatare volumică și pentru alte temperaturi de referință, de exemplu, pentru t_1:

$$V = V_1[1 + \gamma_1(t - t_1)]. \qquad (1)$$

Cunoscînd că $\Delta t = \Delta T$, relațiile de mai sus se pot transcrie în funcție de temperatura absolută T. De exemplu, ultima relație de mai sus se scrie:

$$V = V_1[1 + \gamma_1(T - T_1)].$$

Relația dintre două volume V_1 și V_2, referitoare la temperaturile t_1 și t_2, este:

$$V_2 = V_1 \frac{1 + \gamma t_2}{1 + \gamma t_1}.$$

Avînd în vedere relația de aproximare

$$\frac{1}{1 + \gamma t_1} \simeq 1 - \gamma t_1,$$

deoarece $\gamma t_1 \ll 1$ și neglijînd termenul cu γ^2, ($\gamma \sim 10^{-4}\,K^{-1}$), se obține o relație mai simplă:

$$V_2 = V_1[1 + \gamma(t_2 - t_1)],$$

care este de forma relației (1), deosebirea constînd în temperaturile de referință pentru γ_1 (la t_1) și γ (la 0°C).

Lichidele nu au formă proprie și de aceea, într-un proces de dilatare trebuie să se țină seama și de dilatarea vaselor care conțin lichidele.

Variația absolută a volumului lichidului este suma dintre variația aparentă (observată direct experimental) și variația volumului vasului:

$$\Delta V_{abs} = \Delta V_{ap} + \Delta V_{vas}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Fiecărei variații de volum i se asociază cîte un coeficient de dilatare volumică:

$$\Delta V_{abs} = V_0 \gamma_{abs} t, \quad \Delta V_{ap} = V_0 \gamma_{ap} t, \quad \Delta V_{vas} = V_0 \gamma_{vas} t,$$

astfel încît

$$\gamma_{abs} = \gamma_{ap} + \gamma_{vas}.$$

Cînd nu se specifică despre care coeficient este vorba, se înțelege că este coeficientul de dilatare absolută.

Variația densității lichidelor cu temperatura (cu excepția apei) este exprimată prin relația:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \gamma t},$$

unde ρ_0 este densitatea lichidului la 0°C.

Dacă se folosește din nou aproximația $\frac{1}{1+\gamma t} \approx 1 - \gamma t$, $(\gamma t \ll 1)$, se obține:

$$\rho = \rho_0 (1 - \gamma t),$$

relație care indică o scădere liniară a densității cu temperatura.

Pentru două temperaturi t_1 și t_2, densitățile respective se corelează prin relația generală:

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{1 + \gamma t_1}{1 + \gamma t_2}.$$

10.1. COEFICIENȚI DE DILATARE

10.1.1. Un corp solid, avînd coeficientul mediu de dilatare volumică γ_s, este introdus într-un lichid aflat o dată la temperatura t_1 și altă dată la temperatura t_2. Greutățile lichidului dezlocuit în cele două cazuri sînt G_1 și G_2. Să se determine coeficientul mediu de dilatare volumică γ_l a lichidului în intervalul de temperatură (t_1, t_2).

10.1.2. Un picnometru (dispozitiv pentru măsurarea densității relative la solide și lichide) conține la temperatura t_1 alcool etilic de masă m_1. Încălzit la temperatura t_2, picnometrul mai conține alcool de masă m_2. Cunoscînd coeficientul de dilatare volumică a sticlei din care este confecționat picnometrul, γ_s, să se afle coeficientul mediu de dilatare volumică a alcoolului, γ_{al}.

10.1.3. Cunoscînd densitatea apei la 4°C, $\rho_{4^\circ} = 1\,000 \frac{kg}{m^3}$ și ținînd seama de variația cu temperatura a coeficientului de dilatare a apei în intervalul 4—20°C (vezi tabelul de la sfîrșitul cărții), să se afle densitatea apei la 20°C.

10.1.4. Un barometru, avînd scala construită din alamă, a fost etalonat la 0°C. La această temperatură indică înălțimea mercurului $H_0 = 748{,}0$ mm. Ce înălțime H_1 va indica barometrul la temperatura $t_1 = 27$°C? Coeficienții de dilatare necesari se vor lua din tabele.

10.1.5. Într-un tub subțire de sticlă, așezat vertical, se află un lichid avînd nivelul superior cu $\Delta l = 5$ mm mai jos decît capătul tubului. În urma încălzirii sistemului pînă la 0°C, nivelul lichidului coincide cu cel al capătului

Scanned with OKEN Scanner

tubului, lungimea comună fiind $l_0 = 20$ cm. Să se afle temperatura inițială t a sistemului. Coeficienții de dilatare a lichidului și sticlei sînt respectiv, $\gamma_l = 10{,}5 \cdot 10^{-4}$ K^{-1} și $\gamma_s = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}.

10.1.6. Într-un tub de sticlă în formă de U se află un lichid al cărui coeficient de dilatare volumică γ_l se măsoară. Una din ramurile tubului este menținută la temperatura $t_1 = 20°C$, iar cealaltă la temperatura $t_2 = 80°C$, cu ajutorul unor termostate. Înălțimile respective ale ramurilor tubului sînt: $h_1 = 30$ cm și $h_2 = 30{,}9$ cm. Să se afle coeficientul de dilatare γ a lichidului. Se neglijează dilatarea tubului de sticlă.

10.1.7. Două straturi cu temperaturi diferite ale aceluiași lichid se află într-un calorimetru. Se deplasează nivelul lichidului în urma stabilirii echilibrului termic?

10.1.8. Într-un vas de sticlă, de formă conică, cu vîrful în jos, se află o cantitate de mercur la temperatura t_1. La ce temperatură trebuie încălzit sistemul pentru ca raza cercului suprafeței libere a mercurului să crească de k ori ($k > 1$)?

Aplicație numerică: $t_1 = 0°C$, $\gamma = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}, $k = 1{,}01$.

10.1.9. Într-un tub vertical de sticlă, cu lungimea $l_0 = 12$ cm la 0°C, se află o coloană de mercur de lungime $h_0 = 11{,}6$ cm, tot la 0°C. La ce temperatură trebuie încălzit sistemul, pentru ca distanța dintre centrul de greutate al tubului și cel al mercurului să se reducă la jumătate față de cea inițială?

CAPITOLUL 11

PROPRIETĂȚI SUPERFICIALE

1) Două faze separate printr-o suprafață de separație avînd razele de curbură principale R_1 și R_2 se află în echilibru mecanic, dacă între ele există o diferență de presiune:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

unde σ este tensiunea interfacială între cele două faze (formula lui L a p l a c e).

2) Într-un balon sferic de rază r, format de o peliculă de lichid, presiunea gazului din interior este mai mare decît cea a gazului din exterior cu:

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{r}.$$

3) Lucrul mecanic pentru mărirea izotermă a suprafeței lichidului cu dA este:

$$dL = \sigma \, dA.$$

Scanned with OKEN Scanner

4) Presiunea internă, K, într-un lichid este dată de formula

$$K = \frac{a}{V_m},$$

unde a este constanta din ecuația van der Waals, iar V_m este volumul molar.

5) Presiunea internă într-un lichid este mărită sau micșorată cu o valoare dată de Δp din formula lui Laplace, după cum suprafața acestuia este convexă sau concavă.

6) Formula lui Laplace, cînd meniscul sferic al lichidului se formează într-un tub capilar de rază r, este:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta,$$

unde s-a notat cu θ unghiul limită dintre lichid și materialul din care este confecționat capilarul.

7) Cînd meniscul se formează între două plăci paralele situate la distanța d una de alta, el se poate considera cilindric și formula Laplace devine:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{d} \cos \theta,$$

unde s-a notat cu θ unghiul limită dintre suprafața lichidului și materialul din care sînt confecționate plăcile.

8) Dacă nu se precizează valoarea unghiului limită θ, el se va considera nul.

9) Tensiunile superficiale ale unor lichide sînt date în tabelul 11.1.

11.1. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

11.1.1. Stratul superficial al unui lichid este deseori asemănat cu o peliculă elastică de cauciuc. Din ce punct de vedere, această analogie este în contradicție cu realitatea ?

11.1.2. Să se găsească tensiunea superficială a unui lichid, știind că printr-un tub capilar s-a scurs un număr $N = 30$ de picături din acest lichid, a căror masă totală era $M = 0{,}659$ g. În momentul ruperii picăturii, diametrul gîtuirii era $d = 0{,}98$ mm.

11.1.3. O picătură sferică de apă, de rază $r = 1$ cm, este introdusă între două lame de sticlă plan-paralele; unghiul limită se consideră egal cu zero. Să se afle valoarea forței de atracție F dintre plăci, dacă acestea sînt menținute paralele între ele și la distanța $d = 0{,}4$ mm.

11.1.4. Cînd se cheltuiește un lucru mecanic mai mare, la comprimarea a 1 litru de aer sau a 1 litru de apă de la presiunea atmosferică pînă la 3 atm ?

11.1.5. Un contur dreptunghiular, din sîrmă de diametru 1,22 mm, are latura AB mobilă (fig. 11.1.5) și este așezat în poziție verticală. Din ce material este confecționată sîrma conturului, dacă latura AB este în echilibru cînd se formează în interiorul conturului o peliculă de săpun ? Tensiunea superficială a apei cu săpun este $\sigma = 0{,}045$ N/m.

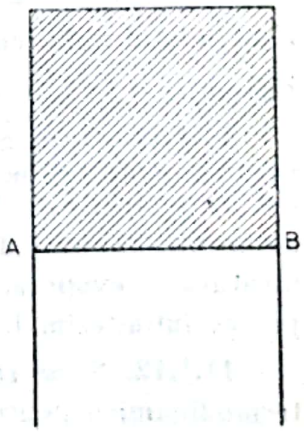


Fig. 11.1.5

Scanned with OKEN Scanner

11.1.6. O picătură de apă cade cu viteză uniformă în aer. Cu cît diferă raza de curbură în punctul inferior al suprafeţei sale de raza de curbură în punctul superior al suprafeţei, dacă distanţa dintre aceste puncte este $d = 2$ mm ?

11.1.7. O sită este confecţionată din sîrmă parafinată astfel încît nu este udată de apă. Turnînd apă în sită, aceasta nu va curge prin găurelele sitei. De ce ?

Dacă însă se atinge cu degetul partea de jos a sitei, apa începe imediat să curgă. Să se explice cauza.

11.1.8. O plăcuţă circulară de sticlă, de arie A şi greutate G, este cufundată în apă. Ea este trasă încet în sus cu ajutorul unui fir agăţat de centrul ei. Apa este antrenată de plăcuţă pînă la o înălţime maximă H, cînd pelicula formată se rupe. Acestei înălţimi maxime îi corespunde o forţă maximă, F, de tragere a plăcuţei în sus. Să se determine H şi F.

Indicaţie. O mică porţiune din suprafaţa toroidală a meniscului se va asimila cu un cilindru cu axa orizontală. Se va considera, prin urmare, una din razele de curbură ale suprafeţei toroidale infinită.

11.1.9. Să se determine în problema precedentă, ecuaţia curbei care se obţine intersectînd suprafaţa lichidului cu un plan vertical care trece prin unul dintre diametrele plăcuţei, formă determinată de forţele de tensiune superficială şi de greutate (fig. 11.1.9). Să se afle înălţimea maximă H pînă la care se poate ridica placa deasupra lichidului.

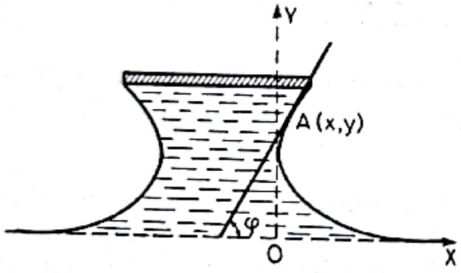


Fig. 11.1.9

Indicaţie. Ca axă Ox se va alege orizontala situată la nivelul suprafeţei plane a lichidului ; axa Oy va fi verticala tangentă la suprafaţa laterală a lichidului antrenat de placă. Coordonatele x şi y ale punctelor de pe suprafaţa căutată se vor exprima cu ajutorul unghiului φ format de planul tangent la această suprafaţă şi planul orizontal (fig. 11.1.9).

11.1.10. Studiind un ciclu Carnot pentru o peliculă de lichid, în ipoteza că temperaturile sursei calde şi sursei reci diferă foarte puţin între ele şi aplicînd acestui ciclu teorema lui Carnot, să se determine valoarea lui $\frac{d\sigma}{dT}$ (ecuaţia Kelvin).

11.1.11. O picătură de lichid, de volum V'', este conţinută într-un corp de pompă şi înconjurată de vaporii saturanţi ai lichidului. Volumul cilindrului pompei este $V = V' + V''$, unde V' este volumul ocupat de vaporii saturanţi. Se ridică foarte puţin pistonul pompei, astfel că o parte din picătură se evaporă. Să se scrie valoarea lucrului mecanic efectuat în acest proces infinitezimal.

11.1.12. Să se scrie expresia primului şi a celui de-al doilea principiu al termodinamicii pentru un sistem conţinînd două faze, de volume V' şi V'', separate printr-o suprafaţă de separaţie, A.

Scanned with OKEN Scanner

11.1.13. Să se calculeze lucrul mecanic necesar pentru a dispersa o picătură de mercur, de rază $r = 2$ mm, în picături cu raze egale cu $r' = 0{,}31$ mm. Procesul se consideră izoterm.

11.1.14. O peliculă de săpun, de grosime $h = 10^{-3}$ mm, are temperatura de 27°C. Să se calculeze variația temperaturii acestei pelicule, dacă o întindem adiabatic pînă ce suprafața ei se dublează. Se dau: tensiunea superficială a apei cu săpun 0,045 N/m, iar densitatea și căldura ei specifică nu se vor considera că diferă de cele ale apei pure. Tensiunea superficială a lichidului scade cu $2 \cdot 10^{-4}$ N/m cînd temperatura crește cu 1°C.

11.2. PRESIUNEA INTERNĂ ȘI DEPENDENȚA EI DE FORMA SUPRAFEȚEI LICHIDULUI

11.2.1. Să se calculeze presiunea internă a azotului lichid, în apropierea punctului critic, cunoscînd constantele critice: $T_c = 126$ K, $p_c = 33{,}5$ atm, $v_c = 3{,}22$ cm³/g.

11.2.2. Cu ce forță este împinsă spre interiorul apei o moleculă de apă care se află pe suprafață, dacă presiunea internă este $K = 10^{10}$ N/m²?

11.2.3. Care este densitatea apei la 4°C într-o picătură de apă de rază $r = 10^{-6}$ cm, dacă se cunoaște compresibilitatea apei, $\beta = 47{,}5 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1}?

11.2.4. Într-un corp de pompă se află o bulă de săpun de diametru $d_1 = 3$ cm. Inițial, temperatura aerului din corpul pompei este de 27°C, iar presiunea $p_0 = 40$ N/m². Efectuînd o transformare izobară, gazul din cilindru se răcește pînă la temperatura de 7°C. Măsurînd după aceea diametrul bulei se observă că el este $n = 0{,}96$ din cel inițial. Cunoscînd tensiunea superficială a apei cu săpun la 27°C, $\sigma = 0{,}040$ N/m, să se afle valoarea ei la 7°C.

11.2.5. Să se determine adîncimea unui lac, dacă o bulă de aer de diametru $D_1 = 1$ mm, care se formează pe fundul său, ajunsă la suprafață își mărește diametrul de două ori. Se neglijează variațiile de temperatură alei apei din lac. Presiunea aerului atmosferic este de 760 torr.

11.2.6. Apa lipsită de bule de aer a început să fiarbă la 105°C, la presiune normală. Știind că presiunea vaporilor saturanți la 105°C are valoarea $p = 1{,}25$ atm, să se determine diametrul d al bulelor de vapori din apropierea fundului vasului, dacă adîncimea vasului este de 20 cm.

11.3. FENOMENE CAPILARE

11.3.1. Într-un vas larg, în contact cu atmosfera, în care este așezat vertical un tub capilar de sticlă, de diametru interior $d = 0{,}236$ mm, se toarnă benzen. Diferența nivelului benzenului în tubul capilar și în vasul larg, măsurat

Scanned with OKEN Scanner

cu catetometrul, este $\Delta h = 50{,}0$ mm. Știind că benzenul udă perfect sticla și că densitatea lui la 20°C este 0,879 g/cm³, să se determine tensiunea superficială a benzenului la această temperatură.

11.3.2. În două tuburi capilare comunicante de sticlă, unul de diametru interior $D_1 = 2{,}8$ mm și altul de diametru interior $D_2 = 0{,}1$ mm, se introduce apă. Să se determine diferența nivelelor apei în cele două tuburi capilare. Se consideră că apa udă perfect sticla.

11.3.3. Două tuburi capilare comunicante din sticlă de diametre egale, $d = 0{,}135$ mm, în care se găsește un lichid, sînt termostate, unul la temperatura de 0°C și altul la temperatura de 50°C. Cunoscînd legea de variație a tensiunii superficiale cu temperatura t, pentru acest lichid:

$$\sigma_t = (31{,}556 + 0{,}135\ t)\ \text{dyn/cm},$$

să se determine diferența nivelelor lichidului în cele două tuburi capilare. Densitatea lichidului la 0°C este de 0,79 g/cm³, iar coeficientul de dilatare în volum este $\alpha = 1 \cdot 10^{-3}$ grd^{-1}.

11.3.4. Una dintre metodele de determinare a tensiunii superficiale folosește un tub capilar orizontal, în care se introduce o picătură de lichid chiar la capătul tubului (fig. 11.3.4). Presiunea în interiorul tubului se stabilește astfel că meniscul picăturii în contact cu atmosfera să fie plan. Fie $\Delta H =$ = 20 mm diferența de presiune față de presiunea atmosferică, care menține picătura în această situație, măsurată cu un manometru cu apă. Cunoscînd raza capilarului, $r = 0{,}5$ mm, să se determine tensiunea superficială a lichidului.

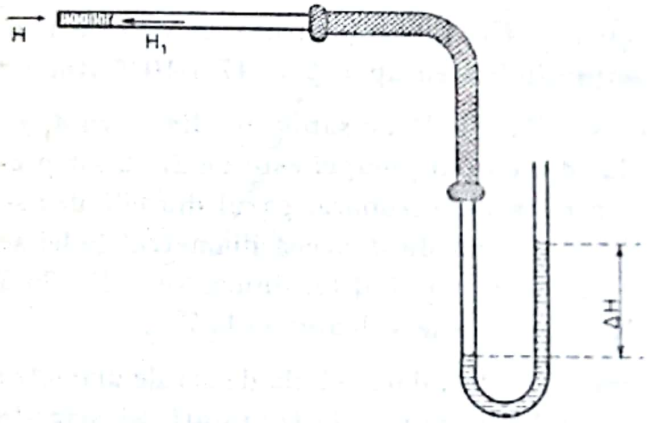


Fig. 11.3.4

11.3.5. În una dintre variantele pentru determinarea tensiunii superficiale a lichidelor prin metoda capilară se determină presiunea necesară pentru coborîrea nivelului unui lichid care udă pereții capilarului pînă la capătul inferior al capilarului așezat vertical (la capătul capilarului, diametrul acestuia poate fi determinat mai ușor și mai precis). Să se afle tensiunea superficială a unui lichid care udă perfect capilarul de diametru $d = 0{,}2$ mm, dacă capilarul este cufundat în lichid la adîncimea $h = 4{,}0$ mm, iar diferența presiunilor din capilar față de presiunea atmosferică, măsurată la un manometru cu apă, este $\Delta h_1 = 80{,}00$ mm. Densitatea lichidului studiat este $\rho = 1{,}25$ g/cm³.

11.3.6. Două tuburi capilare de sticlă, de diametre interioare $d_1 = 0{,}2$ mm și $d_2 = 0{,}4$ mm, sînt legate între ele printr-un tub de cauciuc și sînt umplute

Scanned with OKEN Scanner

cu apă. Care trebuie să fie diferența presiunilor aerului în cele două tuburi deasupra nivelului apei, arătate de un manometru cu mercur, pentru ca nivelul apei să fie același în ambele tuburi?

11.3.7. Un tub capilar de sticlă, de diametru interior $d = 0{,}49$ mm și lungime $L = 20$ cm, se introduce într-un vas cu mercur în poziție perfect orizontală, astfel ca aerul să rămînă în el. Care va fi lungimea coloanei de aer din tub, cînd tubul se va afla la adîncimea $h = 24$ cm sub nivelul mercurului? Presiunea atmosferică este de 760 torr.

11.3.8. Într-un capilar deschis la ambele capete, de diametru interior $d = 0{,}4$ mm, așezat în poziție verticală, se află o coloană de apă de lungime: *a*) $h = 4$ cm; *b*) $h = 7$ cm. Să se afle care este raza de curbură R a meniscului inferior, în ambele cazuri.

11.3.9. Un tub capilar, de diametru interior $d_1 = 0{,}1$ mm și diametru exterior $a = 1$ mm, are în interior o coloană de apă, de lungime l, atunci cînd tubul este așezat în poziție orizontală. Aducînd tubul în poziție verticală, o parte din lichid va forma o picătură la capătul inferior al tubului, care poate fi considerată ca o calotă sferică de diametru $d = 2$ mm. Să se afle care era lungimea l a coloanei de apă în poziția orizontală a tubului.

Indicație. Volumul calotei sferice este:

$$V = \frac{\pi}{24}\left[2d^3 - \sqrt{d^2 - a^2}\,(2d^2 + a^2)\right].$$

unde d este diametrul sferei și a este diametrul cercului de bază al calotei sferice.

11.3.10. Să se determine unghiul limită dintre un lichid și sticlă, dacă acest lichid se ridică la o înălțime $h = 2{,}43$ cm între două plăci de sticlă paralele, cufundate parțial în lichid și situate la distanța $d = 0{,}2$ mm una de alta. Se dau: tensiunea superficială a lichidului $\sigma = 24{,}3$ dyn/cm și densitatea lui $\rho = 0{,}8982$ g/cm^3.

11.3.11. Două plăci plan-paralele de sticlă sînt cufundate parțial într-un vas cu apă, astfel ca să formeze între ele un unghi mic α. La un capăt, distanța dintre plăci este $d_1 = 1$ cm, iar la celălalt este $d_2 = 0{,}2$ mm. Să se afle ecuația curbei după care se ridică apa între plăci, în funcție de distanța pînă la punctul în care s-ar atinge plăcile și ascensiunea maximă și minimă.

11.3.12. În interiorul unui tub capilar de sticlă, de diametru interior $d_1 = 2{,}7$ mm, se introduce o baghetă subțire de sticlă, de grosime uniformă, egală cu $d_2 = 2$ mm, astfel ca spațiul între baghetă și pereții tubului capilar să fie același peste tot. Să se calculeze înălțimea ascensiunii capilare a apei în spațiul dintre baghetă și tubul capilar, dacă sistemul este introdus vertical într-un vas cu apă.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 12

TRANSFORMAREA DE FAZĂ GAZ-LICHID

1) Viteza de evaporare este proporțională cu suprafața liberă a lichidului, S, cu diferența dintre presiunea vaporilor saturanți la temperatura la care se produce evaporarea, p_s și presiunea actuală a vaporilor, p_v și este invers proporțională cu presiunea atmosferică de deasupra lichidului, H:

$$v = kS\,\frac{p_s - p_v}{H}.$$

2) Căldura externă de vaporizare este:

$$\lambda_{ex} = p(v_v - v_l),$$

unde v_v și v_l sînt volumele specifice ale vaporilor și lichidului, iar p este presiunea la care se produce evaporarea.

3) Dependența presiunii vaporilor saturanți de temperatură este exprimată prin formula Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_v - v_l)},$$

unde λ este căldura latentă de tranziție dintr-o fază în alta.

4) Presiunea vaporilor saturanți deasupra unei suprafețe sferice de rază R este:

$$p = p_0 + \frac{2\sigma}{R}\cdot\frac{\rho_v}{\rho_l},$$

unde p_0 este presiunea vaporilor saturanți deasupra unei suprafețe plane la aceeași temperatură, σ este tensiunea superficială a lichidului, iar ρ_v și ρ_l sînt, respectiv, densitățile vaporilor și ale lichidului.

5) *Umiditatea absolută* a aerului este egală cu densitatea vaporilor de apă conținuți în el (ρ_v exprimat în g/m³).

Umiditatea relativă este egală cu raportul dintre densitatea vaporilor (umiditatea absolută) și densitatea vaporilor saturanți la acea temperatură sau cu raportul dintre presiunea vaporilor și presiunea vaporilor saturanți la acea temperatură:

$$U = \frac{\rho_v}{\rho_s} = \frac{p_v}{p_s}.$$

Umiditatea se exprimă de obicei în procente.

Punctul de rouă, t_r, este temperatura la care vaporii devin saturanți prin răcire izocoră a aerului umed.

6) Pentru rezolvarea problemelor din acest capitol s-au anexat tabelele 12.1, 12.4.

12.1. EVAPORAREA

12.1.1. Un vas are un strat de apă la fundul său. Se acoperă vasul cu un capac. Cum variază tensiunea vaporilor de apă din spațiul de deasupra stratului de apă, dacă inițial presiunea vaporilor era $p_v^{(0)}$? Sistemul se consideră termostatat.

12.1.2. Se consideră că $\alpha = 3\%$ din moleculele de vapori de apă, care lovesc suprafaţa apei, sînt reţinute de aceasta. Calculaţi masa tuturor moleculelor ce părăsesc lichidul într-o secundă, de pe 1 cm² de suprafaţă a apei la 100°C, dacă deasupra suprafeţei apei se află vapori saturanţi.

12.1.3. În situaţia din problema precedentă, să se calculeze energia moleculelor de apă, care părăsesc lichidul într-o secundă, de pe 1 cm² de suprafaţă.

12.1.4. Găsiţi raportul căldurilor de vaporizare externă a apei la presiunea de 0,02 atm şi la o presiune de 500 ori mai mare.

12.1.5. Cunoscînd căldura latentă de vaporizare a apei la temperatura de fierbere a acesteia, 100°C, egală cu 538,9 kcal/kg, să se afle constanta a din ecuaţia van der Waals şi să se compare cu rezultatele experimentale din tabele.

12.2. DEPENDENŢA PRESIUNII VAPORILOR SATURANŢI DE TEMPERATURĂ

12.2.1. Să se găsească legea de variaţie a presiunii vaporilor saturanţi cu temperatura, considerînd căldura de vaporizare constantă la variaţia temperaturii, pentru intervale mici de temperatură şi asimilînd vaporii cu un gaz perfect.

12.2.2. La ce altitudine va fierbe apa la 95°C ? Căldura latentă de vaporizare a apei este 538,9 kcal/kg.

12.2.3. Să se stabilească o lege de variaţie aproximativă, liniară, a temperaturii de fierbere a unui lichid, pentru variaţii ale presiunii în jurul presiunii normale.

12.2.4. Să se scrie legea de variaţie aproximativă, liniară, a presiunii vaporilor saturanţi şi a densităţii acestora cu temperatura. Să se verifice valabilitatea ei pentru variaţia temperaturii de la *a*) 1°C la 2°C şi de la *b*) 20°C la 21°C. Care sînt erorile relative ale rezultatelor în comparaţie cu datele experimentale (din tabele) ?

12.2.5. Într-un vas cilindric, închis cu un piston şi izolat termic, se află pînă la o înălţime egală cu 1/50 din înălţimea cilindrului, restul volumului fiind ocupat de vapori saturanţi. Temperatura sistemului este de 27°C. Se micşorează volumul destinat vaporilor de $n = 25$ ori. *a*) Cu cîte grade va varia temperatura sistemului ? *b*) Se poate neglija variaţia nivelului lichidului ? Să se calculeze eroarea relativă maximă posibilă, făcută în ipoteza că nivelul lichidului este constant.

12.2.6. Punctul de topire al iodului este de 114°C, iar căldura sa molară de sublimare, la această temperatură, este $\Lambda = 1{,}45 \cdot 10^4$ kcal/kmol. Tensiunea de vapori a iodului solid, la aceeaşi temperatură, este de 88,88 torr. Să se afle cu cît creşte presiunea vaporilor saturanţi în vecinătatea punctului de topire, cînd temperatura creşte cu 1°C.

Scanned with OKEN Scanner

12.2.7. Să se determine temperatura de topire a gheții la presiunea de 10 atm. Se consideră că variația presiunii de la 1 atm la 10 atm nu duce la variații importante ale densității gheții, apei și căldurii latente de topire. Densitatea gheții este de 917 kg/m³.

12.2.8. Care va fi presiunea vaporilor saturanți ai apei subrăcite la —5°C ? Să se compare cu presiunea vaporilor saturanți ai gheții la aceeași temperatură. Se va lua ca reper, presiunea vaporilor saturanți ai apei la +1°C.

12.3. DEPENDENȚA PRESIUNII VAPORILOR SATURANȚI DE CURBURA SUPRAFEȚEI

12.3.1. Să se afle presiunea vaporilor de apă în apropierea picăturilor de apă, de rază $R = 1{,}73 \cdot 10^{-6}$ cm, la 20°C.

12.3.2. Într-un m³ de aer se află 8,8 g vapori de apă. La ce temperatură va începe condensarea dacă centrii de condensare sînt particule de praf, care pot fi considerate sfere cu diametrul 10^{-5} cm ?

12.3.3. Într-un spațiu cu vapori saturanți de apă la temperatura de 27°C a apărut o picătură de apă, de rază $R = 5 \cdot 10^{-5}$ cm. Cu cît este egal numărul net de molecule care părăsesc suprafața picăturii, în unitatea de timp, în momentul apariției sale ? Să se compare cu numărul total de molecule conținute inițial de picătură.

12.4. HIGROMETRIE

12.4.1. Într-o cameră, temperatura este de 22°C, iar umiditatea de 40%. Afară, temperatura este de 3°C, iar umiditatea de 90%. Dacă se deschide fereastra, vaporii de apă vor intra sau vor ieși din cameră ? Cu cît va fi egală umiditatea relativă în cameră, după închiderea ferestrei ?

12.4.2. Umiditatea relativă a atmosferei seara, la temperatura de 10°C, era de 60%. Se va forma ceață dimineața, cînd temperatura scade pînă la 2°C, considerînd presiunea atmosferică neschimbată ?

12.4.3. Un volum de 50 m³ aer atmosferic, cu temperatura de 25°C și umiditatea de 70%, se răcește pînă la 15°C. Ce masă de vapori se condensează ?

12.4.4. Cîte molecule de apă se află într-o cameră de volum egal cu 50 m³, dacă temperatura este de 20°C și umiditatea relativă este de 50% ?

12.4.5. 1 m³ de aer are temperatura de 22°C și umiditatea de 50%. Ce cantitate de vapori se vor condensa, dacă se micșorează volumul sistemului de $n = 5$ ori, fără a-i schimba temperatura ?

12.4.6. Umiditatea relativă a aerului dintr-un vas, la 25°C, este de 80%. Care va fi umiditatea relativă a aerului, dacă acesta se încălzește pînă la 100°C, iar volumul vasului se micșorează de $n = 2$ ori ?

Scanned with OKEN Scanner

12.4.7. Se amestecă două volume egale de aer umed, unul cu umiditate de 30% şi altul cu umiditate de 50%, ambele aflate la aceeaşi temperatură, obţinîndu-se un volum dublu. Care va fi umiditatea amestecului ?

12.4.8. Într-o cameră, aerul are temperatura de 24°C şi umiditatea de 40%. Care este valoarea punctului de rouă ?

12.4.9. Care este umiditatea relativă a aerului din cameră, la temperatura de 20°C, dacă punctul de rouă este $t_r = 9°C$? Dar dacă condensarea s-ar fi obţinut prin răcire izobară ?

12.4.10. Să se afle raportul dintre densitatea aerului uscat şi a aerului umed cu umiditate 100%, la temperatura de 27°C şi presiunea atmosferică normală. Densitatea aerului uscat, în condiţii normale, este de 1,293 g/l.

CAPITOLUL 13

SOLUŢII

1) *Presiunea osmotică* a m grame de substanţă cu masă molară μ, dizolvate în volumul V de soluţie, este :

$$\pi = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V},$$

pentru soluţii nedisociate.

2) *Legea lui Raoult* (aplicabilă pentru soluţii ideale) este următoarea :

scăderea presiunii de vapori a unei soluţii, $(p_0 - p)$, faţă de presiunea de vapori a solventului, p_0, este direct proporţională cu fracţia molară a substanţei dizolvate, x_2,

$$p_0 - p = x_2 \cdot p_0.$$

13.1. PRESIUNEA OSMOTICĂ

13.1.1. Care este presiunea osmotică a unei soluţii conţinînd 20 g de zahăr ($C_{12}H_{22}O_{11}$), dizolvat într-un litru de apă, la temperatura de 27°C ? Se consideră că zahărul nu este disociat în apă.

13.1.2. În 500 g benzen (C_6H_6) sînt dizolvate 10 g naftalină ($C_{10}H_8$), la temperatura de 27°C. Care este presiunea osmotică a soluţiei, considerînd că naftalina nu se disociază în benzen ?

13.1.3. Presiunea osmotică a unei soluţii la temperatura de 27°C este de 2,1 atm. Cîte particule de substanţă sînt dizolvate într-un litru de soluţie ?

Scanned with OKEN Scanner

13.1.4. Să se calculeze presiunea osmotică a unei soluții în care proporția este de 700 molecule de apă la 5 particule de substanță dizolvată. Temperatura soluției este de 30°C.

13.1.5. Cu cît este egală presiunea osmotică π a unui electrolit al cărui grad de disociere este α, dacă molecula de electrolit se desface prin disociere în k ioni?

13.1.6. O soluție conținînd $m_1 = 1$ g NaCl dizolvat în apă are aceeași presiune osmotică ca și o soluție conținînd $m_2 = 10$ g zahăr ($C_{12}H_{22}O_{11}$) dizolvat în aceași cantitate de apă, la aceeași temperatură. Să se afle gradul de disociere a clorurii de sodiu, considerînd că zahărul este total nedisociat.

13.1.7. Un vas de volum egal cu 1 litru, care are fundul confecționat dintr-o membrană semipermeabilă, conține o soluție de 0,2 g NaCl în apă. În partea superioară, vasul se continuă cu un tub îngust și este introdus într-un vas cu apă pură, pînă la baza tubului îngust. (fig.13.1.7). Cu cît se va ridica nivelul lichidului în tubul îngust ca urmare a presiunii osmotice, dacă la 7°C, 75% din moleculele de NaCl sînt disociate?

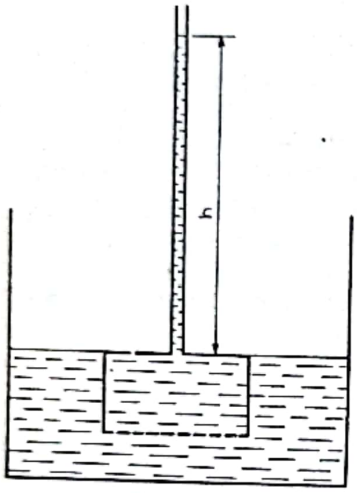


Fig. 13.1.7

13.2. PRESIUNEA VAPORILOR SATURANȚI DEASUPRA SOLUȚIILOR IDEALE

13.2.1. Să se arate că legea lui Raoult se poate exprima și astfel: presiunea de vapori a solventului deasupra unei soluții este direct proporțional cu fracția molară a solventului.

13.2.2. Care este concentrația molară a zaharozei în soluția sa în apă, la 20°C, dacă presiunea vaporilor saturanți este cu 0,20 torr mai mică decît cea a apei pure?

13.2.3. Se dizolvă 2 g dintr-o substanță nevolatilă în 100 g apă și se obține o soluție a cărei presiune de vapori, la 20°C, este de 17,40 torr. Să se calculeze masa molară a substanței.

13.2.4. O soluție de zaharoză ($\mu = 342$ kg/kmol) în apă, la 25°C, are concentrația de 20% în greutate. Să se calculeze presiunea vaporilor saturanți de apă deasupra acestei soluții.

13.2.5. O soluție conține 5 g zahăr ($\mu = 342$ kg/kmol) în 200 g apă. Să se determine ridicarea temperaturii de fierbere a acestei soluții, știind căldura latentă de vaporizare a apei, $\lambda = 539$ cal/g.

13.2.6. Să se determine variația punctului de înghețare a soluției din problema precedentă, la presiune atmosferică normală. Căldura latentă de topire a gheții este $\lambda' = 80$ cal/g.

13.2.7. Să se afle gradul de disociere a NaCl într-o soluție preparată din 100 g NaCl în 1 kg apă, dacă ridicarea punctului de fierbere a soluției față de cel al apei pure este de 1,70°C. Căldura latentă de vaporizare a apei este $\lambda = 539$ cal/g. Presiunea atmosferică este normală.

Scanned with OKEN Scanner

V. PROPRIETĂȚILE CORPULUI SOLID

CAPITOLUL 14

PROPRIETĂȚI TERMICE ȘI CALORICE

Din punct de vedere termodinamic, starea corpului solid este determinată, în general, de parametrii : presiune p, volum V și temperatură T. Condiția menținerii unei presiuni constante este practic echivalentă cu menținerea constantă a volumului, deci starea de echilibru caracterizată de parametrii (p, T) poate fi practic determinată și de parametrii (V, T), adică de minimul de energie liberă, $F = U - TS$. Starea cristalină corespunde minimului absolut al lui F, iar stările amorfe-minimelor relative.

Mișcarea nucleelor din nodurile rețelei cristaline se reduce la mici oscilații în jurul acestor noduri, pentru a nu modifica structura rețelei. Fiecare nucleu poate fi considerat un mic oscilator, iar cristalul — un sistem de oscilatori a căror energie este chiar energia internă a cristalului. Energia electronilor legați este înglobată în energia nucleelor, iar cea a electronilor liberi o vom neglija.

Aproximația Einstein constă în a presupune oscilatorii independenți, oscilațiile fiind armonice și de aceeași pulsație ω, energia fiecărui oscilator fiind $E = nh\nu$ (n = număr cuantic întreg). Presupunînd că distribuția după energie a oscilatorilor se supune legii lui Boltzmann, energia medie a unui oscilator la o temperatură dată este :

$$\overline{E}(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}-1}}.$$

Temperatura caracteristică Einstein este $\theta_E = \frac{h\nu}{k}$.

Aproximația Debye constă în a presupune oscilatorii cuplați, astfel încît oscilația unuia se transmite în tot cristalul sub formă de unde progresive. Agitația termică a rețelei poate fi considerată ca o suprapunere de unde elementare de diferite frecvențe, iar energia de agitație termică — ca suma energiilor vibrațiilor elementare. La o temperatură dată T :

$$U = 9Nk\frac{T^4}{\theta_D^3}\int_0^x \frac{x^3\,dx}{e^x - 1},$$

în care $\theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k}$ se numește *temperatura caracteristică Debye*, față de care se consideră domeniile temperaturilor înalte și joase. S-a presupus că există o frecvență maximă pentru un cristal.

Căldura molară este :

$$C = \frac{1}{n_{mol}}\frac{\partial U}{\partial T}.$$

Coeficientul de dilatare liniară este un tensor. Pentru o direcție oarecare:

$$\alpha = \alpha_{11}c_1^2 + \alpha_{22}c_2^2 + \alpha_{33}c_3^2 + 2\alpha_{12}c_1c_2 + 2\alpha_2\alpha_3c_2c_3 + 2\alpha_3\alpha_1c_3c_1,$$

în care c_1, c_2, c_3 sînt cosinușii directori ai direcției, față de axele cristalografice, iar α_{11}, α_{22}, α_{33} sînt coeficienții principali de dilatare după axele cristalografice. În general:

$$\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right).$$

Pentru intervale mici de temperatură se definește valoarea medie:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{l}\,\frac{\Delta l}{\Delta T}.$$

Coeficientul de dilatare în volum este:

$$\gamma = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33} \quad \text{și} \quad \bar{\gamma} = \frac{1}{V}\,\frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

Transportul de energie în solide poate avea loc numai prin conductibilitatea termică, dată de legea lui Fourier. Pentru o anumită direcție:

$$dQ = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}\, dS\, d\tau,$$

unde $\varkappa$ — coeficient de conductibilitate termică.

Procesul de trecere a substanței din stare lichidă în stare solidă, la o temperatură bine determinată, se numește *solidificare* sau *cristalizare*. Temperatura de transformare (solidificare sau topire) depinde de presiune conform ecuației Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_2 - v_1)}{\lambda},$$

unde v_1 v_2 — volumele specifice ale fazelor lichidă și solidă, λ — căldura latentă specifică de topire (cristalizare).

14.1. CĂLDURA SPECIFICĂ A SOLIDULUI. APROXIMAȚIA EINSTEIN ȘI APROXIMAȚIA DEBYE

14.1.1. Valorile căldurilor specifice la volum constant și temperatura de 20°C ale plumbului și aluminiului sînt 126 J/kg·grd și 896 J/kg·grd. Să se calculeze căldurile specifice molare la volum constant și să se compare cu valorile obținute din legea Dulong-Petit.

14.1.2. Folosind teoria clasică, să se determine energia medie a unui oscilator armonic.

14.1.3. Din teoria cuantică, energia unui oscilator este $E = nh\nu$ (n este numărul cuantic). Presupunînd că distribuția după energie a oscilatorilor se supune legii Boltzmann, să se calculeze energia medie la o temperatură dată T.

14.1.4. Să se arate că la temperaturi înalte, expresia cuantică a energiei medii a oscilatorilor trece în cea clasică.

Scanned with OKEN Scanner

14.1.5. Să se arate că energia medie a unui sistem clasic poate fi scrisă sub forma:

$$\overline{E} = kT^2 \frac{\mathrm{d} \ln Z}{\mathrm{d}T},$$

unde Z este suma de stare, $Z = \iint\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{E(p,q)}{kT}} \mathrm{d}p\, \mathrm{d}q$, p fiind impulsul, iar q — coordonata.

14.1.6. Să se exprime căldura molară la volum constant în funcție de suma de stare Z.

14.1.7. Să se exprime entropia și potențialul Gibbs prin suma de stare Z.

14.1.8. Să se determine căldura molară a unui oscilator nearmonic clasic, dacă potențialul lui are forma:

$$V(x) = cx^2 - qx^3.$$

14.1.9. Să se determine energia liberă F a unui sistem format din N oscilatori armonici.

14.1.10. Să se calculeze căldura molară pe baza teoriei lui Einstein.

14.1.11. Să se determine căldura molară a unui sistem ale cărui molecule se pot găsi în două stări energetice a căror valoare diferă între ele cu ΔE.

14.1.12. Să se arate că la temperaturi înalte (cînd $\frac{\nu}{T} \to 0$), căldura molară calculată după teoria lui Debye tinde către $3R$, iar la temperaturi joase este proporțională cu T^3.

14.1.13. Căldura molară a argintului la 10 K este 199 J/kmol·grd. Să se determine temperatura caracteristică Debye.

14.1.14. Temperatura caracteristică a aurului este 170 K. Să se determine constanta forței cvasielastice, γ. Masa atomică a aurului este 197.

14.1.15. Să se determine, cu aproximație, viteza sunetului în diamant, cunoscînd temperatura caracteristică Debye, $\theta_D = 1\,860$ K și constanta rețelei, $d = 1{,}54$ Å.

14.2. DILATAREA TERMICĂ A SOLIDELOR

14.2.1. Să se determine lungimile unor rigle de oțel și cupru, l'_0 și l''_0, la 0°C, dacă diferența lungimilor lor la $t_1 = 50$°C și $t_2 = 450$°C este aceeași în modul și egală cu 2 cm. Se cunosc: $\alpha_1 = 12 \cdot 10^{-6}$ grd^{-1} și $\alpha_2 = 17 \cdot 10^{-6}$ grd.$^{-1}$

14.2.2. Bandajele de oțel se fixează pe roțile vagoanelor la $t_1 = 300$°C. Să se determine tensiunea din bandaj la $t_0 = 20$°C, dacă secțiunea bandajului este $S = 20$ cm^2, $E = 2{,}1 \cdot 10^{11}$ N/m^2, $\alpha = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}.

14.2.3. O bară omogenă, de masă $m = 1$ kg și secțiune constantă $S =$ $= 10$ cm^2, este suspendată în poziție verticală. Cunoscînd modulul de elasticitate al barei, $E = 1{,}7 \cdot 10^8$ N/m^2, să se determine cu cîte grade trebuie variată temperatura barei pentru ca să revină la lungimea inițială (din poziția orizontală).

Scanned with OKEN Scanner

14.2.4. Un ceas cu pendul metalic o ia înainte cu $\tau_1 = 5$ s pe zi la $t_1 = 15°C$ și rămîne în urmă cu $\tau_2 = 10$ s pe zi la $t_2 = 30°C$. Să se determine coeficientul de dilatare termică a pendulului.

14.2.5. Roata unei locomotive are raza $r_0 = 1$ m la $t_0 = 0°C$. Să se determine diferența dintre numărul de rotații pe care le efectuează roata vara, la $t_1 = 25°C$ și iarna, la $t_2 = -25°C$, pe distanța $L = 100$ km. Se cunoaște $\alpha = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}.

14.2.6. O bară omogenă, cu $m = 0{,}5$ kg, $l = 50$ cm, $S = 5$ cm^2, $E = 2 \cdot 10^8$ N/m^2 și $\alpha = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1} se rotește cu o viteză unghiulară constantă, $\omega = 20\pi$ rad/s, într-un plan orizontal, în jurul unui ax vertical ce trece printr-un capăt al barei. *a*) Cu cît trebuie variată temperatura barei pentru ca lungimea barei în rotație să fie egală cu cea în repaus? *b*) Care este viteza unghiulară a barei după răcirea ei la temperatura inițială, dacă se neglijează frecările?

14.2.7. O bară rigidă, de masă neglijabilă, este suspendată prin trei fire de lungimi și secțiuni egale, de capetele și mijlocul ei. La mijlocul distanței dintre primele două fire se atîrnă de bară o masă m. Știind că între modulele de elasticitate ale firelor există relația $E_1 = E_2 = \frac{E_3}{2}$, să se determine relația dintre coeficienții de dilatare ai firelor pentru ca, în urma variației temperaturii înconjurătoare, firele să readucă bara în poziția orizontală inițială, cînd firele erau nealungite.

14.2.8. O bară are lungimea l_0 la temperatura θ_0. Care este dilatarea barei, dacă în urma încălzirii un capăt are temperatura θ_1, celălalt $\theta_2 > \theta_1$, iar de-a lungul barei temperatura variază liniar cu depărtarea de unul din capete?

14.2.9. Care este lucrul mecanic pe care-l poate face o bară în urma încălzirii ei?

14.2.10. O bară omogenă, cu $M = 1{,}5$ kg, $c = 0{,}1$ cal/g·grd, $l = 50$ cm, $S = 5$ cm^2, $E = 4 \cdot 10^5$ N/m^2 și $\alpha = 6 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}, se fixează nedeformată între un perete vertical fix și un corp de masă $m = 500$ g. Între corp și podea, coeficientul de frecare este $\mu = 0{,}4$. Să se determine: *a*) la ce variație de temperatură a barei începe corpul să se miște; *b*) ce variație de temperatură a barei produce o deplasare a corpului cu $\Delta l = 0{,}2$ cm și ce energie s-a consumat. Se neglijează pierderile de căldură prin radiație.

14.2.11. Două bare de secțiune egală și din materiale diferite sînt așezate una în continuarea celeilalte, între doi pereți verticali nedeformabili. Să se determine forța de apăsare dintre cele două bare după încălzirea lor. Inițial, barele sînt netensionate. Să se generalizeze pentru n bare.

14.2.12. O placă de cupru este sudată cu două plăci de fier, de aceleași dimensiuni, una deasupra, cealaltă dedesubt. Să se determine tensiunile ce apar în suprafețele de sudură, în urma încălzirii sistemului.

14.2.13. Paralel cu axa optică a unui cristal de cuarț se taie un disc circular a cărui rază la temperatura t_1 este r. Să se determine suprafața S a discului la temperatura t_2, cunoscînd coeficienții de dilatare după direcția axei, $\alpha_{\parallel}$ și perpendicular pe ea, $\alpha_{\perp}$.

Scanned with OKEN Scanner

14.2.14. Dintr-o bucată de cuarț s-a tăiat un cilindru a cărui axă este paralelă cu axa optică. La temperatura $t_1 = 18°C$, raza $r = 10$ mm, iar înălțimea $l = 50$ mm. Să se determine volumul cilindrului la $t_2 = 300°C$ cunoscînd $\alpha_{\parallel} = 7{,}2 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1} și $\alpha_{\perp} = 1{,}32 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}.

14.2.15. În cristalul de calcit cu rețeaua hexagonală ($\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 0$), coeficienții de dilatare liniară după axele cristalografice sînt $\alpha_{11} = \alpha_{22} = -5{,}6 \cdot 10^{-6}$ grd^{-1} și $\alpha_{33} = 25 \cdot 10^{-6}$ grd^{-1}. Să se determine direcțiile în care coeficientul de dilatare liniară este zero.

14.2.16. Să se determine coeficienții de dilatare termică lineară după axele cristalografice ale unui cristal, dacă se cunosc coeficientul de dilatare în volum γ și variația raportului dintre perioadele rețelei $\frac{c}{a}$ ($a = b \neq c$).

14.2.17. Să se determine variația entropiei unui corp la dilatarea sa sub presiune constantă.

14.3. TRANSPORTUL DE ENERGIE ÎN SOLIDE

14.3.1. O bară de lungime $l = 25$ cm și suprafața secțiunii transversale $S = 4$ cm^2 este menținută cu un capăt la o temperatură constantă $t_1 = 250°C$, iar cu celălalt capăt în gheață aflată la 0°C. Presupunînd că transmisia căldurii se face în proporție de 80% prin bară, să se determine cîtă gheață se topește în timpul $\tau = 5$ min. Coeficientul de conductibilitate termică al barei este $\varkappa = 0{,}2$ cal/cm·s·grd, iar căldura latentă de topire a gheții $\lambda = 80$ cal/g.

14.3.2. Să se determine diferența de temperatură dintre fețele interioară și exterioară ale fundului unui ibric, de grosime $d = 2$ mm și suprafață $S = 300$ cm^2, știind că în fiecare minut, 2 g de apă ce fierbe în el se vaporizează. Se presupune că fundul ibricului se încălzește uniform și are $\varkappa = 0{,}92$ cal/cm·s·grd ; $\lambda_{vap} = 539$ cal/g.

14.3.3. Să se rezolve problema precedentă, dacă fundul ibricului este acoperit, pe fața interioară, de un strat de piatră de grosime $d_1 = 1$ mm ($\varkappa_1 = 0{,}003$ cal/cm·s·grd).

14.3.4. Să se determine coeficientul echivalent de conductibilitate termică a unui perete format din : 1) n straturi dispuse paralel cu peretele ; 2) n straturi dispuse perpendicular pe perete.

14.3.5. Trei plăci de aceleași dimensiuni sînt așezate una peste cealaltă, formînd un pachet. Placa din mijloc este de plumb ($\varkappa_{Pb} = 1$ cal/cm·s·grd), iar cele de la margini — de argint ($\varkappa_{Ag} = 0{,}083$ cal/cm·s·grd). Fața exterioară a uneia dintre plăcile de argint se menține la temperatura constantă $t_3 = 100°C$, iar fața exterioară a celeilalte plăci de argint — la $t_0 = 0°C$. Să se determine temperaturile t_1 și t_2 în locurile de contact ale plăcilor de argint cu placa de plumb.

14.3.6. Să se determine cantitatea de căldură Q pe care o pierde 1 m^2 dintr-un perete, în timpul $\tau = 24$ h și temperaturile t_2 și t_3 ale fețelor interioară și exterioară ale peretelui, știind că temperatura aerului în clădire este $t_1 = 20°C$, iar în afara clădirii $t_4 = -10°C$. Grosimea peretelui este $d = 20$ cm, $\varkappa = 0{,}003$ cal/cm·g·s și coeficientul de transfer termic de suprafață pentru perete-aer, $\alpha_T = 0{,}0002$ cal/cm^2·s·grd.

Scanned with OKEN Scanner

14.3.7. Două vase umplute cu lichide la temperaturile t_1 și t_2 sînt unite printr-o tijă metalică de lungime l, secțiune transversală S și conductivitate termică $\varkappa$. Masele lichidelor și căldurile lor specifice sînt: m_1, m_2, c_1, c_2. Vasele și tija sînt izolate termic față de mediul exterior. După ce interval de timp τ, diferența de temperatură dintre cele două lichide se reduce la jumătate?

14.3.8. Într-un vas metalic închis s-a turnat un lichid cu temperatura $t_1 = 80°C$. Temperatura aerului din exterior fiind $t_3 = 10°C$, să se determine temperatura t_2 a feței exterioare a peretelui. Se cunosc: grosimea peretelui $d = 2$ mm, $\varkappa = 0{,}01$ cal/cm·s·grd, coeficientul de transfer termic de suprafață pentru metal-aer $\alpha_T = 0{,}03$ cal/cm²·s·grd și pentru metal-lichid este egal infinit.

14.3.9. Să se determine temperatura t_2 din problema precedentă, în două cazuri limită: 1° vas metalic foarte subțire; 2° vas cu conductivitate termică foarte mică. În cazul 1°, să se determine după cît timp o masă de $m = 500$ g și $c = 1$ cal/g·grd se va răci pînă la temperatura $\theta_f = 20°C$; suprafața vasului este $S = 200$ cm².

14.3.10. Spațiul dintre doi cilindri coaxiali, de raze R_1 și R_2, este umplut cu o substanță omogenă, bună conducătoare de căldură. Să se afle distribuția temperaturii în acest spațiu, temperatura cilindrului interior fiind t_1 și a celui exterior t_2.

14.3.11. În problema precedentă, cilindrii sînt înlocuiți de două sfere concentrice. Să se determine distribuția temperaturii în acest spațiu.

14.3.12. Printr-un conductor de rază R, neizolat, trece un curent electric constant, de intensitate I. Să se determine, în regim staționar, temperatura conductorului în funcție de distanța $r < R$ de la axa lui. Se dau rezistivitatea electrică, conductivitatea termică și temperatura suprafeței firului t_0.

14.3.13. Apa dintr-un lac are temperatura $t_1 = 0°C$, iar aerul $t_2 = -10°C$. Ce grosime l va avea stratul de gheață ce se formează în timpul $\tau = 24$ h, măsurat din momentul înghețării apei? Se dau $\varkappa_{gheață} = 0{,}0053$ cal/cm·s·grd, $\lambda_{solidif.} = 80$ cal/g, $\rho_{gheață} = 0{,}9$ g/cm³.

14.3.14. Temperaturile t_1 și t_2 de la extremitățile unei bare omogene lungi, ale cărei dimensiuni transversale sînt mici în comparație cu lungimea, pot varia în timp. Temperatura mediului înconjurător, omogen, este t_3. Să se calculeze ecuația ce leagă temperatura unui punct al barei de poziția pachetului și de timp.

14.3.15. În problema precedentă, să se găsească distribuția temperaturii în regim staționar, lungimea barei fiind l.

14.3.16. Să se rezolve problema precedentă, dacă $t_2 = t_3$ și bara este foarte lungă.

14.3.17. Două bare de dimensiuni identice, subțiri și foarte lungi, una de stibiu și alta de cupru, sînt acoperite cu un strat foarte subțire de parafină și sînt fixate cu un capăt în peretele unui vas metalic, umplut cu apă care fierbe. După ce s-a atins regimul staționar, topirea parafinei încetează pe bara de stibiu, la distanța x_1 de pe peretele vasului și pe bara de cupru, la distanța x_2. Să se determine $\varkappa_2$ cunoscînd $\varkappa_1$.

Scanned with OKEN Scanner

14.3.18. Pentru determinarea coeficienților de conductibilitate termică a lichidelor se utilizează trei plăci de cupru așezate orizontal, una peste cealaltă. Placa de jos este udată cu un jet de apă caldă ($t_1 = 80°C$), iar cea de sus cu un jet de apă rece ($t_3 = 10°C$), distanțele dintre plăci, $d_1 = 1$ mm, respectiv $d_2 = 1{,}2$ mm, fiind umplute cu apă ($\varkappa_1 = 0{,}00143$ cal/cm·s·grd), respectiv benzen. Să se determine $\varkappa_2$ pentru benzen, dacă în regim staționar temperatura plăcii din mijloc este $t_2 = 68{,}6°C$.

14.3.19. Temperatura unuia dintre capetele unei bare omogene este t_1, a celuilalt t_2 iar a mediului ambiant $t_3 = 0°C$. Să se arate că în regim staționar, între temperaturile θ_1, θ_2 și θ_3 a trei secțiuni echidistante din bară, aflate la distanțele x, $n + d$ și $x + 2d$ de unul din capete, există relația

$$\frac{\theta_1 + \theta_3}{\theta_2} = e^{\beta d} + e^{-\beta d}, \text{ în care } \beta = \sqrt{\frac{\alpha_T p}{\varkappa S}}.$$

Dacă dispunem de două bare de dimensiuni identice, din materiale diferite și cu coeficienți de transfer termic de suprafață α_T egali, determinînd experimental pentru fiecare bară mărimea $e^{\beta d} + e^{-\beta d} = 2n$ se poate calcula raportul $\frac{\varkappa_1}{\varkappa}$.

14.3.20. O bară de secțiune transversală S se sprijină cu extremitățile sale în două plăci între care se păstrează distanța l constantă. Dacă tensiunea inițială în bară a fost nulă, să se determine presiunea pe care o exercită bara asupra plăcilor, în urma stabilirii în bară a unui flux termic Φ constant (prin încălzirea uneia dintre plăci). Se cunosc pentru bară: modulul de elasticitate E, coeficientul de dilatare liniară α și coeficientul de conductibilitate termică $\varkappa$.

14.4. TOPIREA ȘI SOLIDIFICAREA

14.4.1. Să se calculeze masa cristalelor pure ce se pot forma dintr-o soluție conținînd 453, 6 kg de sulfat de natriu (cu masa moleculară 142) și 2 268 kg apă, prin răcire pînă la 10°C. Solubilitatea sulfatului de natriu la 10°C este de 8,9 părți de sare fără apă la 100 părți apă, iar cristalele formate reprezintă decahidrați (cu masa moleculară 322). Se consideră că prin răcire, în urma evaporării, se pierde 2% din apă.

14.4.2. Cantități egale de sare sub formă de cristale și sare pudră sînt dizolvate în două vase cu apă, aflate în aceleași condiții. În care din vase, temperatura soluției va fi mai ridicată în urma dizolvării sării?

14.4.3. O masă $m = 100$ g gheață aflată la 0°C într-o incintă izolată termic este comprimată la presiunea $p = 1\,200$ atm. Să se determine cîtă gheață se topește, știind că temperatura de topire scade cu cîte 1°C la o creștere a presiunii de 138 atm. Se dau $c_{gh} = 0{,}5$ cal/g·grd, $\lambda_{top} = 80$ cal/g.

14.4.4. Prin trecerea titanatului de bariu din configurația cubică în cea tetraedrică, variația de volum a celulei elementare este $\delta V = 0{,}062$ Å, iar căldura latentă de transformare $\lambda = 50$ cal/mol. Cu ce este egală variația temperaturii Curie sub acțiunea presiunii hidrostatice de 1 000 atm ($T_C = 380$ K)?

Scanned with OKEN Scanner

REZOLVĂRI

I. ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ

CAPITOLUL 1

FUNCȚII DE STARE ȘI DE TRANSFORMARE

1.1. TERMOMETRIE

1.1.1. Dacă x este lungimea unui grad de pe termometrul greșit etalonat și y de pe termometrul corect, se poate scrie:

$$\frac{x}{y} = \frac{100}{108}.$$

Din egalitatea lungimilor coloanelor de mercur din cele două termometre la t și t' rezultă:

$$t = 32{,}5\,\frac{x}{y},\ t = 30°\text{C};\quad t' = \frac{5}{\frac{y}{x} - 1},\ t' = 62{,}5°\text{C}.$$

1.1.2. Păstrînd notațiile de la problema precedentă pentru lungimile gradelor putem scrie:

$$\Delta V_{al} = V_0 \gamma_{al} t = S t x,\quad \Delta V_{Hg} = V_0 \gamma_{Hg} t = S t y;$$

$$\frac{x}{y} = \frac{\gamma_{al}}{\gamma_{Hg}} = 5{,}8.$$

1.1.3. Scriem ecuația schimbului de căldură în cele două cazuri:

$$m c_a (t_0 - t_1) = C_1 \Delta t,\ m c_a (t_1 - t_2) = C_2 \Delta t.$$

De aici rezultă:

$$t_1 = t_0 - \frac{C_1 \Delta t}{m c_a},\quad t_1 = 38°\text{C};$$

$$t_2 = t_1 - \frac{C_2 \Delta t}{m c_a},\quad t_2 = 37°\text{C}.$$

1.1.4. Variațiile volumului celor două lichide se scriu:

$$\Delta V_{Hg} = V_{0\,Hg} (\gamma_{Hg} - \gamma_s) t,\ \Delta V_l = V_{0l} (\gamma_l - \gamma_s) t.$$

Scanned with OKEN Scanner

Volumul unui grad este:

$$v = \frac{\Delta V_{Hg}}{100} = V_{0\,Hg}(\gamma_{Hg} - \gamma_s).$$

Numărul de diviziuni cerut se obține din raportul

$$n = \frac{\Delta V_l}{v}.$$

Din aceste relații rezultă:

$$n = \frac{\gamma_l - \gamma_s}{\gamma_{Hg} - \gamma_s} t.$$

Se observă că:

$$n > t \qquad \text{dacă } \gamma_l > \gamma_{Hg},$$
$$n < t \qquad \text{dacă } \gamma_l < \gamma_{Hg}.$$

În cazul de față:

$$n = 135 \text{ diviziuni.}$$

1.1.5. Volumul V_c al coloanei emergente de deasupra lichidului este

$$V_c = n\, v_c,$$

unde v_c este volumul unui grad de pe scala termometrului.

Termometrul ar indica temperatura t dacă și coloana emergentă ar fi adusă la această temperatură. Admitem că s-a făcut acest lucru. Creșterea suplimentară de volum se scrie:

$$\Delta V_c = V_c \gamma_{ap}(t - t_c) = n\, v_c \gamma_{ap}(t - t_c).$$

Pe de altă parte

$$\Delta V_c = \Delta n\, v_c,$$

unde Δn este chiar corecția căutată, care ne permite să aflăm temperatura t prin relația

$$t = t' + \Delta n.$$

Din relațiile scrise rezultă:

$$\Delta n = n\gamma_{ap}(t - t_c),\quad t = t' + n\gamma_{ap}(t - t_c),\quad t = \frac{t' - n\gamma_{ap} t_c}{1 - n\gamma_{ap}}.$$

Deoarece $n\gamma_{ap} \ll 1$,

$$t = (t' - n\gamma_{ap} t_c)(1 + n\gamma_{ap}).$$

Neglijînd termenul cu γ_{ap}^2 obținem relația finală:

$$t = t' + n\gamma_{ap}(t' - t_c),\quad t = 70{,}4°C.$$

Corecția de coloană emergentă nu este neglijabilă.

Scanned with OKEN Scanner

1.1.6. Variația volumului apei în funcție de temperatura t este:

$$\Delta V_t = V_0 \gamma t, \quad \Delta V_t = V_0 (-A + B t)t.$$

Variația volumului pe toată scala de etalonare este

$$\Delta V_{100} = (-A + 100\,B)100,$$

iar volumul unei diviziuni

$$v = \frac{\Delta V_{100}}{100} = V_0 (-A + 100\,B).$$

Temperatura t' indicată de termometrul cu apă se obține prin împărțirea creșterii corespunzătoare a volumului la volumul unei diviziuni:

$$t' = \frac{\Delta V_t}{v} = t\,\frac{-A + B\,t}{-A + 100B}.$$

Dependența $t' = f(t)$ nu e liniară, ci parabolică. Se vede că pentru $t = 0$, $t' = 0$.

Dar t' se anulează și pentru $t = \frac{A}{B} = 8°C$. În acest interval, $t' < 0$ și trece printr-un minim care se calculează astfel:

$$\frac{dt'}{dt} = \frac{-A + 2Bt}{-A + 100B} = 0, \quad t = \frac{A}{2B} = 4°C \text{ (ceea ce era de așteptat)};$$

$$t'_{\min} = t'\left(\frac{A}{2B}\right) = -\frac{A^2}{4B(-A + 100B)}, \quad t'_{\min} = -0{,}17°C.$$

Rezultatele de pînă acum permit alcătuirea tabelului și graficului ce urmează:

t	$0 \nearrow \quad 4 \quad \nearrow 8 \nearrow 100$
t'	$0 \searrow -0{,}17 \nearrow 0 \nearrow 100$

Se vede că în intervalul $[0, 8]°C$, termometrul indică două temperaturi t la aceeași temperatură negativă t'.

2) În mod analog putem scrie:

$$\Delta V_t = V_0 \gamma_{ap} t, \quad \Delta V_t = V_0 (-A + B\,t - \gamma_s)t, \quad \Delta V_{100} = V_0 (-A + 100\,B - \gamma_s)100, \quad v = V_0 (-A + 100\,B - \gamma_s),$$

$$t' = \frac{\Delta V_t}{v} = t\,\frac{-A + Bt - \gamma_s}{-A + 100B - \gamma_s}.$$

Dependența $t' = f(t)$ este tot parabolică.
Se vede că pentru $t = 0$, $t' = 0$. În același timp, $t' = 0$ și pentru

$$t = \frac{A + \gamma_s}{B} = 8{,}9°C.$$

Scanned with OKEN Scanner

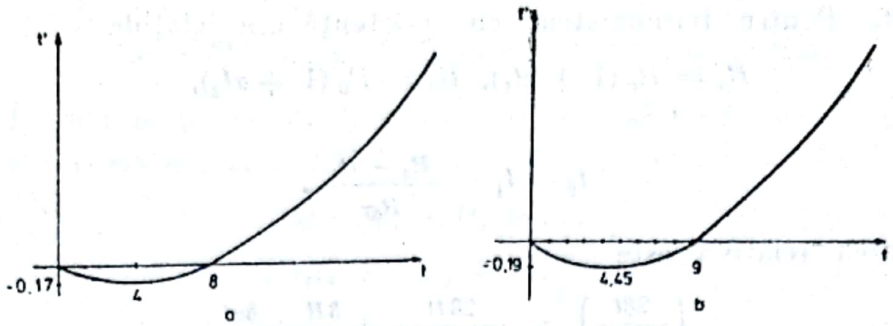


Fig. 1.1.6R

Minimul lui t' se obţine din condiţia

$$-A + 2Bt - \gamma_s = 0,$$

care dă

$$t = \frac{A + \gamma_s}{2B} = 4{,}45°\text{C}.$$

Indicaţia t' minimă va fi:

$$t'_{min} = \frac{A(A + \gamma_s)}{4B(-A + 100B - \gamma_s)}, \quad t'_{min} = -0{,}19.$$

t	$0 \nearrow \quad 4{,}45 \nearrow 8{,}9 \nearrow 100$
t'	$0 \searrow -0{,}19 \nearrow 0 \quad \nearrow 100$

Ultima concluzie de la cazul precedent este valabilă şi aici. În plus se poate spune că în acest caz, cînd γ_s nu este neglijabil, trebuie să se ţină seama de dilatarea materialului tubului termometric.

1.1.7. Din legea variaţiei rezistenţei electrice cu temperatura rezultă

$$t = \frac{R_1 - R_{01}}{R_{01}\alpha_1}, \quad t = 29{,}8°\text{C}.$$

Eroarea relativă pentru cele două măsurători se exprimă astfel:

$$\left(\frac{\delta t}{t}\right)_1 = \frac{2\delta R}{R_1 - R_{01}} + \frac{\delta R}{R_{01}} + \frac{\delta \alpha_1}{\alpha_1},$$

$$\left(\frac{\delta t}{t}\right)_2 = \frac{2\delta R}{R_2 - R_{02}} + \frac{\delta R}{R_{02}} + \frac{\delta \alpha_2}{\alpha_2}.$$

Luăm $\delta\alpha_1 = \delta\alpha_2 = 0{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$ şi obţinem următoarele valori:

$$\left(\frac{\delta t}{t}\right)_1 = 1{,}58\%, \quad \left(\frac{\delta t}{t}\right)_2 = 1{,}61\%.$$

Prima măsurătoare este mai precisă.

Scanned with OKEN Scanner

1.1.8. Pentru termometrul cu rezistenţă din relaţiile

$$R_1 = R_0 (1 + \alpha t_1), \quad R_2 = R_0 (1 + \alpha t_2),$$

rezultă

$$t_2 - t_1 = \frac{R_2 - R_1}{R_0 \alpha}.$$

Eroarea relativă este

$$\left(\frac{2\delta t}{t_2 - t_1}\right)_R = \frac{2\delta R}{R_2 - R_1} + \frac{\delta R}{R_0} + \frac{\delta \alpha}{\alpha}.$$

Dacă luăm $\delta\alpha = 0{,}5 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{K}^{-1}$ obţinem

$$\left(\frac{2\delta t}{t_2 - t_1}\right)_R = 1{,}77\%.$$

Pentru termocuplu:

$$E_1 = E_0 + St_1, \quad E_2 = E_0 + St_2, \quad E_2 = E_1 + S(t_2 - t_1), \quad E_2 = 10{,}4\ \mathrm{mV}.$$

Pentru eroarea relativă se obţine în acest caz:

$$\left(\frac{2\delta t}{t_2 - t_1}\right)_E = \frac{2\delta E}{E_2 - E_1} + \frac{\delta S}{S}.$$

Dacă luăm $\delta S = 0{,}5\ \frac{\mu\mathrm{V}}{\mathrm{K}}$ obţinem următoarea valoare:

$$\left(\frac{2\delta t}{t_2 - t_1}\right)_E = 5{,}00\%.$$

Termometrul cu rezistenţă este mai precis decît termocuplul.

1.1.9. Din relaţiile

$$E = S\Delta t, \quad mc\Delta t = RI^2\tau,$$

rezultă

$$I = \sqrt{\frac{mcE}{SR\tau}}, \quad I = 2{,}5\ \mathrm{A}.$$

1.1.10. Între temperatura din scara Celsius şi cea din scara Fahrenheit există următoarea relaţie:

$$t^\circ\mathrm{C} = \frac{5}{9}(t^\circ\mathrm{F} - 32),$$

care dă următoarele rezultate:

$$t_1 = 950^\circ\mathrm{C}, \quad t_2 = 1\,150^\circ\mathrm{C}, \quad t_3 = 1\,200^\circ\mathrm{C}, \quad t_4 = 1\,350^\circ\mathrm{C}.$$

1.1.11. Din relaţiile

$$E_1 = E_0 + St_1, \quad E_2 = E_0 + St_2.$$

rezultă

$$t_2 = t_1 + \frac{E_2 - E_1}{S}, \quad t_2 = 222^\circ\mathrm{C}.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.2. CANTITATE DE CĂLDURĂ. CALORIMETRIE

1.2.1. Într-un proces de încălzire a amestecului, căldura absorbită este repartizată componenților astfel încît

$$Q = Q_1 + Q_2 + \dots$$

$$mc\Delta T = (m_1c_1 + m_2c_2 + \dots + m_nc_n)\Delta T,$$

$$c = \frac{m_1}{m}c_1 + \frac{m_2}{m}c_2 + \dots + \frac{m_n}{m}c_n.$$

Rapoartele $X_i = \frac{m_i}{m}$ $(i = 1, 2, \dots n)$ reprezintă concentrațiile masice ale componenților și este evident că

$$\sum_{i=1}^{n} X_i = 1.$$

Relația finală pentru căldura specifică a amestecului se scrie:

$$c = \sum_{i=1}^{n} X_i c_i.$$

În particular, pentru $n = 2 : c = X_1 + (1 - X_1)c_2$.

1.2.2. Căldura specifică a alamei este:

$$c = \frac{m_1c_1 + m_2c_2}{m_1 + m_2},$$

$$c = 0{,}6c_1 + 0{,}4c_2 = 396{,}6\ \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}.$$

Din ecuația schimbului de căldură

$$m_0c_g(-t_0) + m_g\lambda_t = mct$$

se obține

$$m_g = \frac{mct + m_0c_gt_0}{\lambda_t},\quad m_g = 3{,}2\ \text{g}.$$

1.2.3. $D_m\tau c_2(t_2 - t_3) = (m_1c_1 + C)(t_3 - t_1) + q\tau,$

$$D_m = \frac{(m_1c_1 + C)(t_3 - t_1) + q\tau}{c_2(t_2 - t_1)},\quad D'_m = \frac{q}{c_2(t_2 - t_3)}.$$

1.2.4. Fie t_e temperatura de echilibru. Din ecuația schimbului de căldură

$$(mc + C)(t_e - t) = (m_1c_1 + m_2c_2)(t_1 - t_e)$$

rezultă

$$t_e = \frac{(m_1c_1 + m_2c_2)t_1 + (mc + C)t}{mc + C + m_1c_1 + m_2c_2},\quad t_e = 28°\text{C}.$$

EUL
1074

Scanned with OKEN Scanner

Din ecuaţia schimbului de căldură pentru procesul condensării rezultă :

$$m_3 = \frac{(m_1c_1 + m_2c_2 + mc + C)(100 - t_e)}{\lambda_v}, \quad m_3 = 19{,}3 \text{ g}.$$

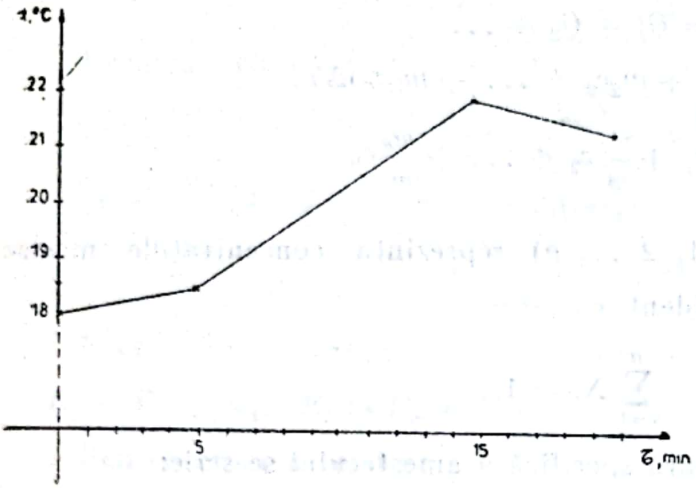


Fig. 1.2.5R

1.2.5. Variaţia de temperatură datorită pierderilor de căldură în exterior se obţine din următoarele relaţii :

$$v_{t_1} = \frac{\Delta t_1}{\tau_1}, \quad v_{t_2} = \frac{\Delta t_2}{\tau_2};$$

$$\bar{v}_t = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta t_1}{\tau_1} + \frac{\Delta t_2}{\tau_2}\right),$$

$$\Delta t = \bar{v}_t \tau = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta t_1}{\tau_1} + \frac{\Delta t_2}{\tau_2}\right)\tau,$$

$$\Delta t = 1{,}2°\text{C}.$$

Din ecuaţia schimbului de căldură rezultă căldura specifică astfel

$$c_c = \frac{(m_a c_a + C)(t_m - t_1 + \Delta t)}{m(t - t_m)}, \quad c_c = 677 \frac{\text{J}}{\text{kg·K}}.$$

1.2.6. Variaţia de temperatură datorită pierderilor se calculează uşor

$$\Delta t = v_t \tau = 1{,}4°\text{C}.$$

Din ecuaţia schimbului de căldură rezultă

$$M = \frac{m_g \lambda_t + (m_a + m_g)(t_f + \Delta t)c_a}{\lambda_v + c_a(100 - t_f)},$$

$$M = 24{,}6 \text{ g}.$$

1.2.7. Dacă Q_p este cantitatea de căldură primită de staniu, iar Q_d cea dezvoltată prin efect electrocaloric, randamentul se scrie

$$\eta = \frac{Q_p}{Q_d}.$$

Dacă Δt este variaţia temperaturii datorită pierderilor, c căldura specifică a staniului, iar λ_t căldura sa latentă de topire, putem scrie

$$Q_p = (mc + C)(t_t - t + \Delta t) + m\lambda_t,$$

$$\Delta t = v_t \tau.$$

Căldura dezvoltată prin efect electrocaloric se scrie

$$Q_d = RI^2\tau.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din aceste relații rezultă intensitatea curentului electric:

$$I = \sqrt{\frac{(mc + C)(t_t - t + v_t\tau) + m\lambda_t}{R\tau\eta}}, \quad I = 1{,}24 \text{ A}.$$

1.2.8. Dacă m_z este masa zăpezii din zăpada umedă, din ecuația schimbului de căldură rezultă

$$m_z = \frac{1}{\lambda_t}[(m_{Cu}c_{Cu} + m_a c_a)(t_t - t_f) - mc_a t_f], \quad m_z = 0{,}485 \text{ kg}.$$

1.2.9. Dacă N este numărul total de picături formate prin arderea volumului V de gaz, expresia randamentului este

$$\eta = \frac{Nm_p\lambda_t}{Vq_V}.$$

Dar

$$N = \nu\tau, \quad V = D\tau,$$

ν fiind frecvența de formare a picăturilor, astfel încît

$$\eta = \frac{\nu m_p\lambda_t}{Dq_V}.$$

De aici rezultă

$$\nu = \frac{\eta Dq_V}{m_p\lambda_t}, \quad \nu \simeq 1 \text{ s}^{-1}.$$

1.2.10. Cantitatea totală de vapori care iese din fierbător va fi egală cu suma dintre cantitatea de vapori condensați în tub și cea a vaporilor condensați în apa din calorimetru:

$$M = M_1 + M_2.$$

Masa M_1 se consumă pentru ridicarea temperaturii tubului la cea a vaporilor și pentru a acoperi pierderile de căldură din timpul experienței:

$$M_1\lambda_v = m_1c_1(100 - t_1 + \Delta t), \quad \Delta t = v_t\tau,$$

$$M_1 = \frac{m_1c_1(100 - t_1 + v_t\tau)}{\lambda_v}.$$

Pentru aflarea lui M_2 scriem egalitatea între căldura cedată de vapori și cea primită de apa din calorimetru și de calorimetru:

$$M_2[\lambda_v + c_2(100 - t_2')] = (m_2c_2 + C)(t_2' - t_2),$$

$$M_2 = \frac{(m_2c_2 + C)(t_2' - t_2)}{\lambda_v + c_2(100 - t_2')}.$$

Numeric se obține: $M = 38{,}6$ g.

1.2.11. Din expresia randamentului

$$\eta = \frac{m_0[c_g(-t_0) + \lambda_t + 100c_a + x\lambda_v] + 110\,C}{mq},$$

rezultă

$$m = 120 \text{ g}.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.2.12. Dacă P_u este puterea utilă a becului, atunci sînt valabile relaţiile :

$$\eta = \frac{P_u}{P},$$

$$P = P_u + \frac{Q}{\tau}, \quad Q = (m_a c_a + C)\Delta t,$$

$$\eta = 1 - \frac{(m_a c_a + C)\Delta t}{P\tau}, \quad \eta = 15\ \%.$$

1.2.13.

$$(m_a c_a + C)\Delta t_a = (m_x c_x + C)\Delta t_x,$$

$$c_x = \frac{(m_a c_a + C)\Delta t_a - C\Delta t_x}{m_x \Delta t_x}, \quad c_x = 2413\ \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}.$$

1.2.14.

$$(m_1 c_1 + mc)(t - t_f) = m_2[-c_2 t_2 + \lambda_t + ct_f],$$

$$m_2 = 397\ \text{g}.$$

1.2.15. Dacă N este numărul de zile cerut, Q_p cantitatea de căldură primită zilnic de gheaţă şi Q_d cantitatea de căldură dezvoltată prin arderea combustibilului, putem scrie

$$\eta = \frac{NQ_p}{Q_d}, \quad N = \frac{\eta Q_d}{Q_p}.$$

Pe de altă parte

$$Q_p = m_3[c_g(-t_0) + \lambda_t + c_a t_3], \quad Q_d = \rho_1 V_1 q_1 + m_2 q_2.$$

În final se obţine

$$N = \frac{\eta(\rho_1 V_1 q_1 + m_2 q_2)}{m_3(-c_g t_0 + \lambda_t + c_a t_3)}, \quad N = 86\ \text{zile}.$$

1.2.16. Ecuaţia schimbului de căldură între apă şi eter se scrie (se neglijează pierderile)

$$m_2(c_a t_2 + \lambda_{t2}) = m_1[c_1(t_f - t_1) + \lambda_{v1}],$$

unde λ_{v1} este căldura latentă de vaporizare a eterului, iar λ_{t2} cea de topire a gheţii.

Pentru masa de eter se obţine

$$m_1 = \frac{m_2(c_a t_2 + \lambda_{t2})}{c_1(t_f - t_1) + \lambda_{v1}}, \quad m_1 = 91\ \text{g}.$$

1.2.17. Cantitatea de căldură necesară pe oră pentru formarea vaporilor este

$$Q = m[c_a(100 - t_0) + \lambda_v].$$

Cantitatea de căldură dezvoltată pe oră prin arderea cărbunelui va fi

$$Q_1 = m_1 q_1.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din definiția randamentului $\eta = \frac{Q}{Q_1}$ și din ecuațiile de mai sus rezultă

$$m_1 = \frac{m}{q_1\eta}[c_a(100 - t_0) + \lambda_v], \quad m_1 = 20{,}7\,\frac{\text{kg}}{\text{h}}.$$

Căldura degajată de aceeași masă de motorină va fi

$$Q_2 = m_1 q_2 = 8{,}65 \cdot 10^8 \text{ J},$$

iar cea utilă corespunzătoare noului randament:

$$Q_2' = \eta_2 Q_2 = 6{,}49 \cdot 10^8 \text{ J}.$$

Timpul cerut se obține din raportul:

$$\tau = \frac{Q_2'}{Q} = \frac{Q_2'}{\eta_1 m_1 q_1}, \quad \tau = 2 \text{ h } 30 \text{ min}.$$

1.2.18.

$$Q_1 = 4mc_a, \quad Q_2 = m(16c_a + \lambda_t)$$

$$\tau_2 = \frac{Q_2}{Q_1}\tau_1 = \frac{16c_a + \lambda t}{4c_a}\tau_1, \quad \tau_2 = 120 \text{ min}.$$

1.2.19. Volumul gheții topite se scrie:

$$V_g = \pi r^2 h + \frac{2}{3}\pi r^3.$$

Din ecuația schimbului de căldură între sferă și gheață rezultă.

$$t = 3\frac{\left(h + \frac{2}{3}r\right)\rho_{0g}\lambda_t}{4r\rho_{0Fe}c_{Fe}}.$$

Pentru $h = 2r$ se obține: $t = \frac{2\rho_{0g}\lambda_t}{\rho_{0Fe}c_{Fe}}$, $t = 158°\text{C}$.

1.2.20. Temperatura de echilibru t_e a sistemului înaintea începerii frecării se află din raportul:

$$t_e = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2},$$

$$t_e = -10°\text{C}.$$

Cantitatea de căldură necesară topirii masei de gheață menționate este

$$Q = -(m_1 + m_2)c_g t_e + x(m_1 + m_2)\lambda_t,$$

egală cu lucrul mecanic consumat,

$$L = Q = 8{,}15 \cdot 10^4 \text{ J}.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.2.21. Expresia căldurii necesare este :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc(T)\,dT = m\int_{T_1}^{T_2}(a + bT)\,dT = m\,[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2)],$$

$$Q = 3{,}85 \cdot 10^4 \text{J}.$$

1.2.22. Căldura specifică medie este, conform definiției :

$$\bar{c} = \frac{1}{t_0}\int_0^{t_0}(a + bt^2)dt, \quad \bar{c} = a + \frac{bt_0^2}{3}.$$

Căldura specifică corespunzătoare jumătății intervalului este

$$c = a + \frac{bt_0^2}{4},$$

astfel încît

$$\bar{c} - c = \frac{bt_0^2}{12}.$$

1.2.23. Între subsisteme se schimbă căldură și se poate scrie pentru aceasta o lege de conservare de forma

$$\sum_{i=1}^{n} m_i c_i (t_e - t_i) = 0,$$

din care rezultă

$$t_e = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i c_i t_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i c_i}.$$

Dacă subsistemele au masele infinit mici, se poate considera o distribuție continuă a lor în cadrul sistemului global și suma se transformă în integrală, astfel că

$$t_e = \frac{\int_V \rho c t\,dV}{\int_V \rho c\,dV}.$$

În cazul general, toate mărimile din această expresie depind de volum. Dacă subsistemele sînt din aceeași substanță, expresia devine :

$$t_e = \frac{\int_V \rho t\,dV}{m}.$$

Variația totală a volumului sistemului este suma algebrică a variațiilor de volum ale subsistemelor :

$$\Delta V = \sum_{i=1}^{n} \Delta V_i,$$

unde

$$\Delta V_i = V_{0i}\gamma_i(t_e - t_i), \quad V_{0i} = \frac{m_i}{\rho_{0i}} = \frac{m_i}{\rho_i(1 + \gamma_i t_i)}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Variația totală a volumului devine:

$$\Delta V = \sum_{i=1} \frac{m_i}{\rho_i} \frac{\gamma_i(t_e - t_i)}{(1 + \gamma_i t_i)}.$$

În particular, pentru sisteme din aceeași substanță

$$\Delta V = \gamma \sum_{i=1}^{n} \frac{m_i}{\rho_i} \cdot \frac{t_e - t_i}{1 + \gamma t_i}.$$

1.2.24. Legea a II-a a dinamicii

$$mg - kv = m\frac{dv}{d\tau}$$

se integrează cu condițiile inițiale $\tau = 0$, $t = 0°C$ și rezultă

$$v(\tau) = \frac{mg}{k}\left(1 - e^{-\frac{k\tau}{m}}\right).$$

Cantitatea elementară de căldură apărută pentru o deplasare elementară a corpului, îi ridică temperatura cu dt și putem scrie

$$mc\, dt = kv^2\, d\tau,$$

de unde

$$dt = \frac{k}{mc}\left[\frac{mg}{k}\left(1 - e^{-\frac{k\tau}{m}}\right)\right]^2 d\tau.$$

Prin integrare cu aceleași condiții inițiale $\tau = 0$, $t = 0°C$, se obține în final expresia:

$$t(\tau) = -\frac{3m^2g^2}{2ck^2} + \frac{mg^2}{ck}\tau + \frac{2m^2g^2}{ck^2}\left(1 - \frac{1}{4e^{-\frac{k\tau}{m}}}\right)e^{-\frac{k\tau}{m}},$$

care este de forma

$$t(\tau) = A + B\tau + Ce^{-\frac{k\tau}{m}}.$$

1.2.25. După prima ciocnire, viteza și înălțimea respectivă de ridicare vor fi:

$$v_1 = kv_0,\ h_1 = k^2h_0.$$

După a doua și a n-a ciocnire, aceste mărimi devin respectiv:

$$v_2 = kv_1 = k^2v_0,\ h_2 = k^4h_0;$$

$$v_n = kv_{n-1} = k^nv_0,\ h_n = k^{2n}h_0.$$

Căldura apărută provine din scăderea energiei potențiale:

$$Q = \frac{1}{2}mgh_0(1 - k^{2n}) = mc\Delta t,$$

de unde

$$\Delta t = \frac{1}{2}\frac{gh_0}{c}(1 - k^{2n}).$$

Scanned with OKEN Scanner

1.2.26. Pierderea de energie cinetică din ciocnirea plastică se obține sub forma:

$$\Delta E_c = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_1 + v_2)^2.$$

Din ecuația schimbului de căldură

$$Q_{\text{ced}} + \Delta E_c = Q_{\text{pr}},$$

$$m_1 c(t_1 - t_e) + \Delta E_c = m_2 c(t_e - t_2),$$

rezultă

$$t_e = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2} + \frac{m_1 m_2}{2c} \left(\frac{v_1 + v_2}{m_1 + m_2} \right)^2.$$

Dacă $m_1 = m_2$ și $t_1 = t_2$, creșterea de temperatură nu depinde de masă:

$$\Delta t = t_e - t_1 = \frac{(v_1 + v_2)^2}{8c}.$$

1.2.27. Căldura primită de masa dm de lichid pentru a se vaporiza este cedată prin răcirea apei și lichidului rămas cu dT (masa de apă rămîne practic constantă):

$$dm\, \lambda_v = (m_a c_a + mc) dT.$$

Prin integrare cu condiția $T = T_0$, $m = m_0$, se obține în final:

$$m(T) = \frac{m_a c_a + m_0 c}{c} \exp\left(\frac{T - T_0}{\lambda_v} c \right) - \frac{m_a c_a}{c}.$$

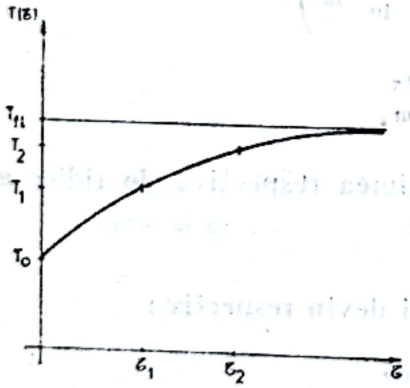


Fig. 1.2.28 R

1.2.28. Căldura dQ primită de corp duce la creșterea temperaturii sale cu dT și putem scrie:

$$\alpha(T_{fl} - T) S\, d\tau = mc\, dT.$$

Prin integrare de la T_0 la T se obține relația finală:

$$T(\tau) = T_{fl} - (T_{fl} - T_0) e^{-\frac{\alpha S}{mc}\tau}.$$

Temperatura corpului tinde asimptotic către temperatura mediului.

Pentru un interval de timp dat $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$, temperaturile corespunzătoare T_2 și T_1 se află în relația:

$$\frac{T_{fl} - T_2}{T_{fl} - T_1} = e^{-\frac{\alpha S}{mc}\Delta\tau} = \text{const.} < 1$$

1.2.29.

$$P\,d\tau = mc\,dt = m(a + bt)\,dt,$$

$$P\tau = m\int_{t_0}^{t}(a + bt)dt = m\left[a(t - t_0) + \frac{b}{2}(t^2 - t_0^2)\right],$$

$$\tau = \frac{m}{P}\left[a(t - t_0) + \frac{b}{2}(t^2 - t_0^2)\right].$$

Pentru $t = 2t_0$:

$$\tau = \frac{mt_0}{P}\left(a + \frac{3bt_0}{2}\right), \quad \tau = 315 \text{ s}.$$

CAPITOLUL 2

GAZUL IDEAL CA SISTEM TERMODINAMIC SIMPLU

2.1. LEGEA TRANSFORMĂRII IZOTERME

2.1.1. *a*) Gazul aflat în cele două compartimente suferă o transformare izotermă ($T = \text{const.}$, $m_{1,2} = \text{const.}$) Notînd cu accent volumul și presiunea în starea finală, putem scrie:

$$p_1V_1 = p_1'V_1';\ p_2V_2 = p_2'V_2'.$$

Ținînd seama că $V_2 = \frac{V_1}{k}$, $p_2 = np_1$ și $p_1' = p_2'$, avem

$$\frac{V_1}{k}np_1 = p_1'V_2';\ p_1V_1 = p_1'V_1',$$

de unde

$$V_2'/V_1' = \frac{n}{k} = 3.$$

b) $n = k$.

2.1.2. Transformarea gazului din compartiment fiind izotermă, putem scrie:

$$p_1V_1 = pV_1',\ p_2V_2 = pV_2',\ \ldots,\ p_nV_n = pV_n';$$

dar

$$V_1' + V_2' + \ldots + V_n' = V_1 + V_2 + \ldots + V_n,$$

de unde

$$p = \frac{p_1V_1 + p_2V_2 + \ldots + p_nV_n}{V_1 + V_2 + \ldots + V_n} = \frac{\sum_1^n p_kV_k}{\sum_1^n V_k}.$$

Scanned with OKEN Scanner

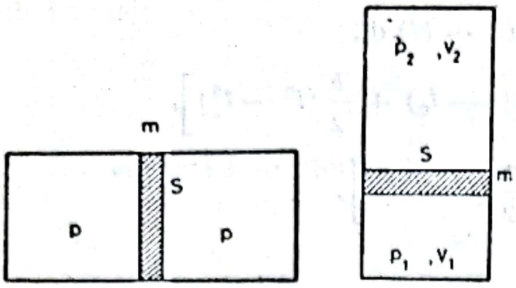


Fig. 2.1.3R

2.1.3. *a*) Transformarea gazului din cele două compartimente este izotermă. Folosind notaţiile din figura 2.1.3R, putem scrie :

$$pV = p_1V_1,\ pV = p_2V_2,\ 2V = V_1 + V_2,$$

$$p_1 = p_2 + \frac{mg}{S}.$$

Notăm $x = p_1/p_2$ şi $n = V_1/V_2$.

Din sistemul de ecuaţii de mai sus se ajunge la următoarea ecuaţie pentru x : $x^2 - \frac{2A}{p}x - 1 = 0$, unde $A = \frac{mg}{S}$. Soluţia acceptabilă va fi :

b) $x = n = 1$.

c) $$x = \frac{1}{p}(A_1 + \sqrt{A_1^2 + p^2}),\ \text{unde}\ A_1 = \frac{2mg}{S},$$

$$n = \frac{p}{A_1 + \sqrt{A_1^2 + p^2}}.$$

2.1.4. Transformarea gazului din fiecare compartiment este izotermă. Putem scrie, notînd cu p_k, V_k ($k = 1,2, \ldots, n$) presiunea şi volumul într-un compartiment în stare finală :

$$pV = p_1V_1,\ pV = p_2V_2,\ \ldots,\ pV = p_nV_n. \tag{1}$$

Între volume şi presiuni avem relaţiile :

$$V_2 = 2V_1,\ V_3 = 3V_1,\ V_4 = 4V_1,\ \ldots, V_n = nV_1 \tag{2}$$

$$p_1 = p_2 + A,\ p_2 = p_3 + A,\ \ldots, p_{n-1} = p_n + A,\ \left(A = \frac{mg}{S}\right) \tag{3}$$

$$nV = V_1 + V_2 + \ldots + V_n. \tag{4}$$

Din (1), (2) şi (4) obţinem : $V_n = npV/p_1,\ p_1 = \frac{p}{n}\sum_1^n j.$

Folosind şi (3) avem

$$p_n = \frac{p}{n}\sum_1^n j - (n-1)A.$$

2.1.5. Transformarea fiind izotermă, avem :

$$p_1V_1 = p_2V_2,$$

unde $p_1 = G/S + p_0, p_2 = G/S + p_0 + \frac{F\cos\beta}{S},\ V_2 = V_1/2.$

Înlocuind, obţinem : $F = \frac{G + p_0S}{\cos\beta} = 260$ N.

Scanned with OKEN Scanner

2.1.6. Cînd dopul sare, avem $F_f = F_2 = F_0$ sau $F_f = p_2 S_2 - p_0 S_2 = S_2(p_2 - p_0)$. Presiunea p_2 o aflăm din transformarea aerului din tub: $p_2 = p_1 \frac{V_1}{V_2} = p_0 \frac{S_1 l_1 + S_2 l_2}{S_2 l_2 + S_1(l_1 - d)}$. Folosind această expresie, avem:

$$F_f = p_0 \frac{S_1 S_2 d}{S_2 l_2 + S_1(l_1 - d)} \simeq 20 \text{ N}.$$

2.1.7. Aerul aflat în cele două compartimente ale tubului (notate cu *I* și *II* în fig. 2.1.7R) suferă o transformare izotermă cînd tubul este adus în poziție verticală. Putem scrie pentru *I* respectiv *II*

$$p_1 V_1 = p_1' V_1', \; p_2 V_2 = p_2' V_2'.$$

Dar

$$V_1 = V_2 = \frac{L - l}{2} S, \; V_1' = \left(\frac{L - l}{2} + h\right) S, \; V_2' = \left(\frac{L - l}{2} - h\right) S,$$

$$p_2' = p_1' + \rho g l, \; p_2 = p_1.$$

Eliminînd pe p_1' și p_2' din ecuațiile de mai sus, obținem:

$$p_1 \simeq \frac{\rho g l[(L - l)^2 - 4h^2]}{4h(L - l)} = 3{,}6 \cdot 10^4 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

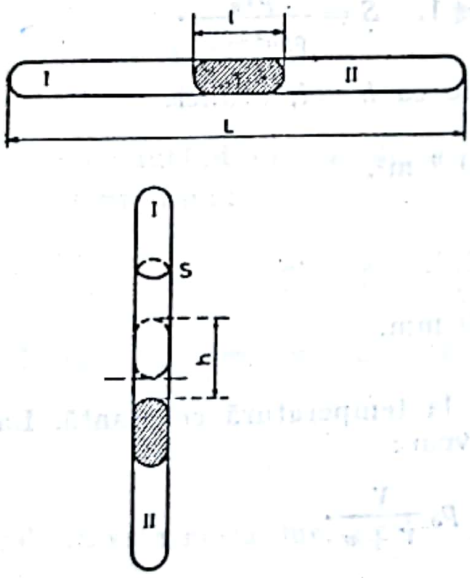


Fig. 2.1.7R

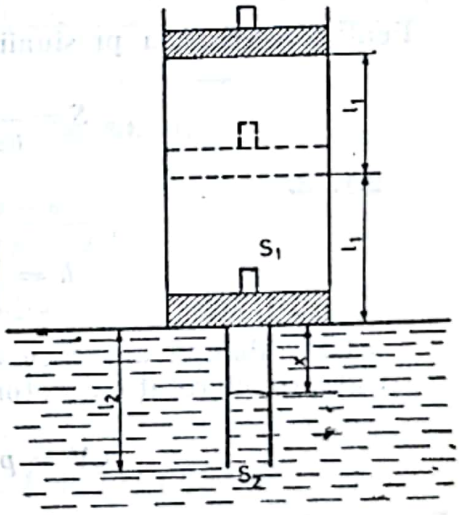


Fig. 2.1.8R

2.1.8. Aerul din cilindru suferă o transformare izotermă, deci:

1) $p_1 V_1 = p_2 V_2$, $p_1 = H$, $V_1 = S_1 l_1$, $p_2 = H + \rho g x_1$,
$V_2 = S_2 x_1$, $H S_1 l_1 = S_2 x_1 (H + \rho g x_1)$;

$$x_1 = \frac{1}{2}\left(-\frac{H}{\rho g} \pm \sqrt{\left(\frac{H}{\rho g}\right)^2 + 4\frac{H S_1 l_1}{S_2 \rho g}}\right) \simeq 0{,}175 \text{ m}.$$

2) $HS_1l_1 = (H - \rho g x_2)S_1(2l_1 - x_2)$; $x_2 = 0{,}117$ m.

3) $HS_1'l_1 = S_2l_2(H + \rho g l_2)$; $S_1' = S_2\frac{l_2}{l_1}\frac{H + \rho g l_2}{H} = 3{,}088 \cdot 10^{-3}$ m².

2.1.9. Transformarea aerului intrat în manometru în timpul măsurătorilor este izotermă; avem: $p_1 = \rho g(H_1 - H_2)$, $V_1 = Sl$, $p_2 = p_x - \rho g H_3$, $V_2 = S(l + H_2 - H_3)$, $\rho g(H_1 - H_2)Sl = (p_x - \rho g H_3)S(l + H_2 - H_3)$,

$$p_x = \frac{\rho g(H_1 - H_2)l + \rho g H_3(l + H - H_3)}{l + H_2 - H_3} \simeq 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

2.1.10. Gazul cuprins în vasul B și capilarul c_1 suferă o transformare izotermă; dacă notăm $V_1 = V_0 + Sl$ (Sl = volumul capilarului c_1), $p_1 = p_x$, $p_2 = p_x + \rho g h$, iar $V_2 = Sh$, obținem:

$$p_x\left[1 + \frac{S(l - h)}{V_0}\right] = \frac{\rho g S h^2}{V_0}.$$

Dar $\frac{S(l - h)}{V_0} \ll 1$ și obținem $p_x = \frac{\rho g S h^2}{V_0} \simeq 0{,}528 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$.

2.1.11.

$$p\left(1 - \frac{Sh}{V_0 + lS}\right) = \frac{\rho g S h^2}{V_0 + lS}, \quad \frac{Sh}{V_0 + lS} \ll 1, \quad S = \frac{pV_0}{\rho g h^2 - pl}.$$

Pentru măsurarea presiunii minime trebuie ca $h = l$, atunci

$$S = \frac{pV_0}{l(\rho g l - p)} \simeq 0{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.$$

2.1.12.

$$h = \sqrt{\frac{p(V_0 + Sl)}{S\rho g}} \simeq 5{,}0 \text{ mm}.$$

2.1.13. Pompa absoarbe aer din incintă la temperatură constantă. La sfîrșitul primei rotații a rotorului pompei avem:

$$p_0V = p_1(V + v), \quad p_1 = p_0\frac{V}{V + v}.$$

După a doua rotație, vom avea

$$p_1V = p_2(V + v), \quad p_2 = p_1\frac{V}{V + v} = p_0\left(\frac{V}{V + v}\right)^2.$$

După n rotații, presiunea va fi:

$$p_n = p = p_0\left(\frac{V}{V + v}\right)^n, \text{ de unde } n = \frac{\lg\left(\frac{p_0}{p}\right)}{\lg\left(1 + \frac{v}{V}\right)}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dar $v \ll V$ și putem folosi aproximația $\ln\left(1 + \frac{v}{V}\right) \simeq \frac{v}{V}$.

Cunoscînd că $\ln x = 2{,}3 \lg x$, n va avea expresia:

$$n = 2{,}3 \frac{V}{v} \lg \left(\frac{p_0}{p}\right) = 44\,000.$$

Dacă pompa are 4 000 rotații pe minut, timpul teoretic după care se atinge vidul necesar este de 11 minute.

2.1.14. $p_n = p_0\left(1 + n\frac{v}{V}\right) = 5\,000$ rotații.

2.1.15. Gazul din cele două compartimente participă la o transformare izotermă.

Folosind notațiile din figura 2.1.15R avem:

$$p_1V_1 = p_1'V_1',\ p_2V_2 = p_2'V_2', \qquad (1)$$

$$p_1 = p_2 = p_0,\ V_1 = V_2 = \frac{S}{2}(l - h),\ V_1' = \frac{S}{2}(l - h + 2d),$$

$$V_2' = \frac{S}{2}(l - h - 2d).$$

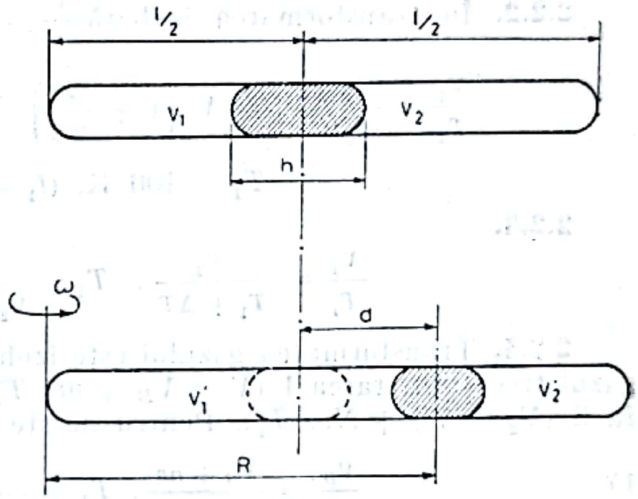


Fig. 2.1.15R

Introducînd în (1), obținem pentru presiuni:

$$p_1' = p_0 \frac{l - h}{l - h + 2d},\ p_2' = \frac{l - h}{l - h - 2d} p_0. \qquad (2)$$

Între presiunile în starea finală, avem relația:

$$p_2' = p_1' + \frac{m\omega^2 R}{S},$$

unde m este masa mercurului, $R = \frac{l - h + 2d}{2}$. Folosind (2) avem

$$\omega^2 = \frac{8dp_0(l - h)}{\rho h(l - h + 2d)^2(l - h - 2d)},\ n = \frac{\omega}{2\pi} = 3{,}3 \text{ rot/s}.$$

2.1.16. Gazul suferă o transformare izotermă: $p_0V = p_1V_1$; $V_1 = l^2x$, $p_1 = p_0 + \rho gh^2/2l$ sau $p_0l^3 = p_0l^2x + \rho gh^2lx/2$.

Condiția de plutire se scrie: $G = \rho lhx \cdot g$. Din ultimele două relații obținem:

$$h = l^3/G\left(p_0 \pm \sqrt{p_0^2 - \frac{2p_0G^2}{\rho gl^5}}\right).\ x = G/\rho lhg.$$

2.2. LEGEA TRANSFORMĂRII IZOBARE

2.2.1. Graficele sînt date în figura 2.2.1R.

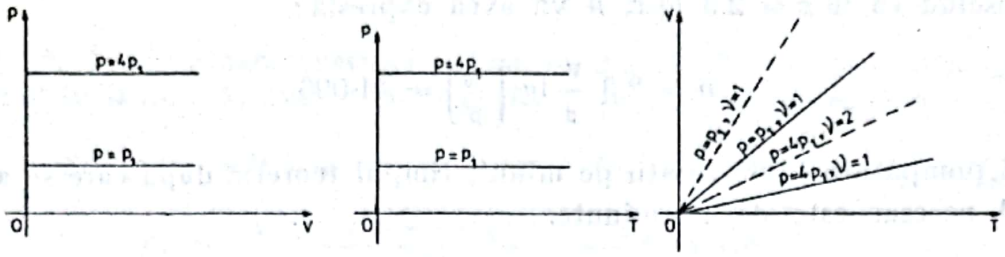


Fig. 2.2.1R

2.2.2. În transformarea izobară $\frac{V}{T} = \text{const}$, deci

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad V_2 = V_1\left(1 + \frac{1}{400}\right), \quad T_2 = T_1 + \theta \ (\theta = 1 \text{ K}).$$

$$T_1 = 400 \text{ K}, \ (t_1 = 127^\circ\text{C}).$$

2.2.3.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_1 + \Delta T}, \quad T_1 = \frac{\Delta T}{V_2/V_1 - 1} = 0{,}5 \text{ K}.$$

2.2.4. Transformarea gazului este izobară. La etalonarea termometrului, gazul trece din starea 1 ($V = V_B + n\nu$, T) în stările 2 ($V_1 = V_B$, T_1) și apoi în 3 ($V_2 = V_B + N\nu$, T_2). Pentru aceste transformări avem:

1) $$\frac{V_B}{T_1} = \frac{V_B + n\nu}{T}, \quad T_1 = \frac{TV_B}{V_B + n\nu} = 265 \text{ K};$$

$$\frac{V_B + N_V}{T_2} = \frac{V_B + n\nu}{T}, \quad T_2 = T\frac{V_B + N_V}{V_B + n\nu} = 353 \text{ K}.$$

2) $$\varepsilon_1 = \frac{\delta t}{t} = \frac{0{,}88}{80} \simeq 1{,}1\%, \quad \varepsilon_2 = \frac{0{,}1}{80} = 0{,}1\%.$$

2.2.5. Gazul din cele două părți ale tubului suferă o transformare izobară, vom avea: $\frac{V_1}{T_0} = \frac{V_1'}{T_1}$ și $\frac{V_2}{T_0} = \frac{V_2'}{T_2}$;

dar $V_1 = \frac{V_0}{3}$, $V_2 = \frac{2}{3}V_0$ (V_0 = volumul tubului), $V_1' = V_2' = \frac{V_0}{2}$.

Înlocuind în primele două relații avem:

$$T_1 = \frac{3}{2}T_0 \simeq 410 \text{ K}, \quad T_2 = \frac{3}{4}T_0 \simeq 205 \text{ K}.$$

2.2.6. Neglijînd dilatarea și volumul mercurului față de volumul balonului avem:

$$m = \rho V\frac{T_1 - T_2}{T} \simeq 221 \cdot 10^{-3} \text{ kg}.$$

Scanned with OKEN Scanner

2.3. LEGEA TRANSFORMĂRII IZOCORE

2.3.1. $p_0/T_0 = p_1/T_1$, $F = p_1 S = k\Delta x$, $p_1 = \frac{k\Delta x}{S}$;

$$T_1 = T_0 \frac{k\Delta x}{p_0 S} = 3T_0 = 819 \text{ K}.$$

2.3.2. $T_2 = T_1 \frac{p_2 + H}{p_1 + H} = 269.6 \text{ K} = -13{,}6°\text{C}.$

2.3.3. $p = \frac{T_2}{T_1} p_1 - p_2 = 0{,}42 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2.$

2.3.4. $p_1/T_1 = p_2/T_2$, $p_1 = p_0 + \frac{m'g}{S}$, $p_2 = p_0 + (m' + m)\frac{g}{S}$, m' este masa pistonului, p — presiunea atmosferică. După înlocuire avem,

$$m = \frac{p_1 S}{g} \frac{T_2 - T_1}{T_1} = 6{,}6 \text{ kg}.$$

2.3.5. Transformarea gazului din barometru are loc la volum constant, $p_1'/T_1 = p_2'/T_2$, dar $p_1' = p_0 - p_1$, $p_2' = p_0 - \rho(a + g)h = p_0 - (a + g)\frac{p_1}{g}$.

Înlocuind, obținem: $a = g \frac{p_0 - p_1}{p_1} \frac{T_1 - T_2}{T_1} = -0{,}04\ g.$

2.3.6. Presiunea din cabină se exprimă: $p = \rho g h_1$ și $p_2 = \rho(a + g)h_2$. Aerul din cabină suferă o transformare izocoră: $p_1/T_1 = p_2/T_2$.

Făcînd înlocuirile avem: $\frac{T_2}{T_1} = \frac{(g + a)}{g} \frac{h_2}{h_1} = 1{,}34.$

2.3.7. Considerăm un gaz perfect într-un cilindru cu piston aflat la temperatura $t_0 = 0°\text{C}$, avînd volumul V_0 și presiunea p_0. Supunem gazul unor transformări simple, reprezentate grafic în figura 2.3.7R.

Pentru transformările date avem:

$$1 \xrightarrow{p_0} 2, \quad V_1 = \alpha V_0 T_1 \qquad (1)$$

$$2 \xrightarrow{T_1} 3, \quad p_1 V_0 = p_0 V_1 \qquad (2)$$

$$3 \xrightarrow{V_0} 1, \quad p_1 = \beta p_0 T_1 \qquad (3)$$

Din (2) și (3) obținem $V_1 = \beta V_0 T_1$. Comparînd această expresie a lui V_1 cu (1), rezultă $\beta \equiv \alpha$.

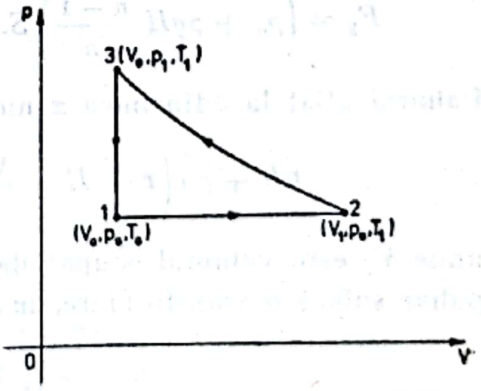


Fig. 2.3.7R

2.4. TRANSFORMAREA GENERALĂ

2.4.1. Masa gazului din cele două compartimente fiind constantă, putem scrie:

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_1'V_1'}{T_2}, \qquad \frac{p_2V_2}{T_1} = \frac{p_2'V_2'}{T_2}. \tag{1}$$

Între presiuni și volume există relațiile: $p_2 = G/S + p_1$,

$$p_2' = G/S + p_1', \ (G = \text{greutatea pistonului}, \ S = \text{secțiunea lui}). \tag{2}$$

$$V_1 + V_2 = V_1' + V_2', \ (V_1 = nV_2, \ V_1' = xV_2'). \tag{3}$$

Deoarece masa gazului de ambele părți ale pistonului este aceeași, putem scrie: $p_1/p_2 = \frac{1}{n}$, $\frac{p_1'}{p_2'} = \frac{1}{x}$. Din (2), (3) și ultimele două relații, obținem:

$$V_1(1 + 1/n) = V_1'(1 + 1/x); \tag{4}$$

$$p_1(n - 1) = p_1'(x - 1). \tag{5}$$

Înlocuind (4) și (5) în prima relație (1) obținem ecuația din care determinăm pe x: $x^2 - \frac{T_1}{T_2}\left(n - \frac{1}{n}\right)x - 1 = 0$;

$$x_{1,2} = \frac{T_1}{2T_2}\left(n - \frac{1}{n}\right) \pm \sqrt{\frac{T_1^2}{4T_2^2}\left(n - \frac{1}{n}\right)^2 + 1}.$$

Evident, are sens fizic numai soluția pentru care $x > 0$.
Dacă $n = 1$ (cazul unui piston de masă neglijabilă), se obține rezultatul evident $x = 1$. Pentru cazul nostru: $x = 1{,}83$.

2.4.2. Condiția de plutire a paharului la suprafața lichidului este $G = F_2 - F_1$, unde G = greutatea paharului, F_1 = forța datorată presiunii atmosferice, F_2 = forța datorată presiunii aerului din pahar. Forța arhimedică ce acționează asupra paharului se neglijează deoarece volumul pereților vasului este foarte mic.

$$F_2 = \left(p_0 + \rho g H \frac{n-1}{n}\right)S, \ F_1 = pS, \text{ deci } G = \rho g H \frac{S}{n}(n - 1). \tag{1}$$

Paharul aflat la adîncimea x nu va fi ridicat la suprafață dacă

$$pS + \rho g\left(x - H + \frac{V_2}{S}\right)S \leqslant pS + \rho g(x - H)S + G, \tag{2}$$

unde V_2 este volumul ocupat de aerul din pahar la adîncimea x. Aerul din pahar suferă o transformare, masa lui rămînînd constantă, deci

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}. \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din (1), (2) și (3) obținem

$$x \geqslant \frac{p}{\rho g}\left(\frac{n}{n-1}\frac{T_2}{T_1}-1\right)+\frac{H}{n}.$$

Este evident că soluția problemei are sens numai dacă $x > 0$; această condiție impune ca

$$\frac{p}{\rho g}\left(\frac{n}{n-1}\frac{T_2}{T_1}-1\right)+\frac{H}{n}>0.$$

În caz contrar, paharul se scufundă.

2.4.3. $\frac{p_1V_1}{T}=\frac{p_1'V_1'}{T_1}$, $\frac{p_2V_2}{T}=\frac{p_2'V_2'}{T_2}$;

$$V_1'=V_1+\Delta V,\ V_2'=V_2-\Delta V,\ p_1'=p_2'=p;$$

$$x=\frac{\Delta V}{S}=\frac{V_1V_2}{S}\frac{p_1T_1-p_2T_2}{p_1V_1T_1+p_2V_2T_2}=5\cdot10^{-1}\text{ m}.$$

2.4.4. Conform figurii, firul se va rupe dacă $F < F_1 - F_0$ unde $F_0 = p_0S$, $F_1 = p_1S$. Neglijînd alungirea firului, presiunea p_1 se află din legea de transformare a gazului închis între cele două pistoane $F=\frac{pT_1}{T}S$. Înlocuind, avem:

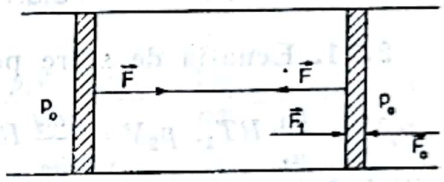


Fig. 2.4.4R

$$F<\frac{pT_1}{T}S-p_0S,\ T_1>\frac{F+p_0S}{p_0S}T=450\text{ K}.$$

2.4.5. Sistemul de pistoane se află în echilibru dacă forțele de presiune sînt egale între ele, adică $(p_1 - p_0)S_1 = (p_2 - p_0)S_2$. Gazul din cei doi cilindri suferă o transformare, masa rămînînd constantă, avem:

$$\frac{p_0V_1}{T}=\frac{p_1V_1'}{T_1},\quad \frac{p_0V_2}{T}=\frac{p_2V_2'}{T};$$

dar $V_1' = V_1 + xS_1$, $V_2' = V_2 - xS_2$, x fiind deplasarea pistoanelor.

Folosind datele numerice, obținem:

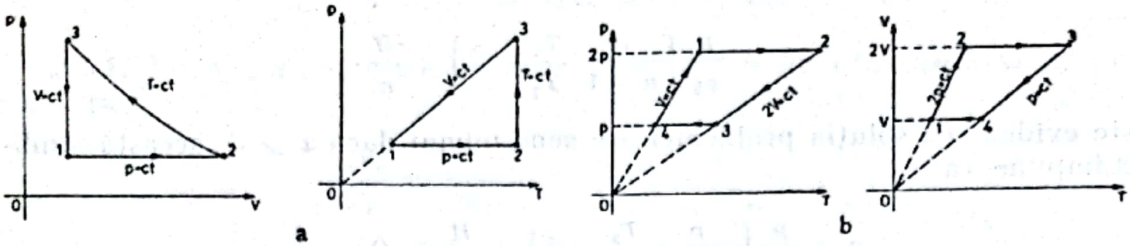
1) $p_1 = 1{,}2\cdot10^5$ N/m², $p_2 = 1{,}6\cdot10^5\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$; 2) $x = 0{,}075$ m;

3) $F = 6{,}2$ kN.

2.4.6. $\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2}$, $V_2 = V_1 + nV_2$, $p_2 = p_0 + \Delta p$,

$$T_2=\frac{(p_0+\Delta p)(1+n)T_1}{p_1}=255\text{ K}.$$

2.4.7. Pentru primul ciclu avem figura 2.4.7R, *a*.
Pentru ciclul al doilea avem figura 2.4.7R, *b*.



a b

Fig. 2.4.7R

2.4.8. Transformările suferite de gaz sînt:

$1 \xrightarrow{V} 2$, $p_1/p_2 = T_1/T_2$; $2 \xrightarrow{p} 3$, $p_2 = p_3$.

Pentru $3 \to 1$ scriem: $\frac{p_3 V_3}{T_3} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$. Din aceste relaţii obţinem: $T_3 = T_2^2/T_1$.

2.4.9. $\frac{p_0 Dl}{T_1} = \frac{(p - p_0)V}{T_2}$, $l = \frac{T_1}{T_2}\frac{(p - p_0)V}{p_0 D} \simeq 43$ min.

2.4.10. $\frac{pV}{T} = \frac{(p_0 + \rho gh)(V + V_x)}{T_2}$, $V_x = V\left[\frac{pT_2}{(p_0 + \rho gh)T} - 1\right] \simeq 15$ m³.

2.5. ECUAŢIA DE STARE

2.5.1. Ecuaţia de stare pentru cele două gaze se scrie

$$p_1 V = \frac{m_1}{\mu_1} RT_1, \quad p_2 V = \frac{m_2}{\mu_2} RT_2, \quad \text{de unde} \quad \mu_1 = \frac{m_1 \mu_2 p_2 T_1}{m_2 p_1 T_2} = 28 \text{ kg/kmol}.$$

Iniţial, în vas se află azot.

2.5.2. Ecuaţia de stare a gazului din cilindrul compresorului este $p_1 V_1 = \frac{m_1}{\mu} RT_1$. Pentru gazul din rezervor, în starea finală: $p_2 V_2 = \frac{m_2}{\mu} RT_2$. Dar $n = \frac{m_2 - m_2'}{m_1} = \frac{(p_2 - p_1)V_2 T_1}{p_1 V_1 T_2} = 637$ curse, unde m_2' este masa de aer iniţială din rezervor.

2.5.3. Pentru H_2, ecuaţia de stare va fi $p_1 V = \frac{m_1}{\mu_1} RT$, de unde $p_1 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V} = 0{,}665 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$. Pentru azot: $p_2 \frac{V}{2} = \frac{m_2}{\mu_2} RT$. Presiunea totală în acest compartiment va fi suma presiunilor parţiale ale azotului şi hidrogenului

$$p = p_1 + p_2 = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{2m_2}{\mu_2}\right)\frac{RT}{V} = 2 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

2.5.4. Gazul pe care îl studiem este aerul intrat în tubul barometric. În prima stare (compararea cu manometrul bun) avem

$$p_1 V_1 = \frac{m}{\mu} RT_1, \quad p_1 = p_0 - \rho g h_1$$

sau

$$(p_0 - \rho g h_1)(L - h_1)S = \frac{m}{\mu} RT_1. \qquad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

În starea a doua (măsurarea presiunii), conform notațiilor din figura 2.5.4R, avem:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad V = S(L - h_{ind})$$

sau

$$p(L - h_{ind})S = \frac{m}{\mu} RT. \qquad (2)$$

Dar $p_{real} = \rho g h_{ind} + p$ (corecția). Din (1) și (2) aflăm corecția

$$p = \frac{T}{T_1} \frac{(p_0 - \rho g h_1)(L - h_1)}{(L - h_{ind})}.$$

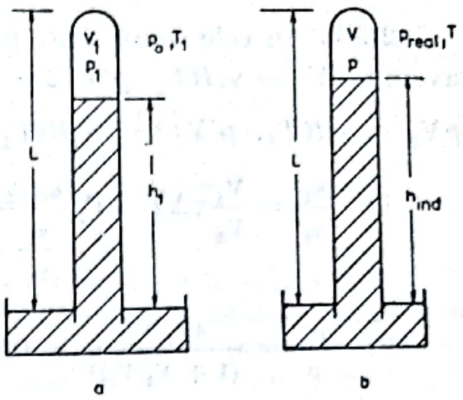


Fig. 2.5.4R

2.5.5. 1) Masa totală: $M = m_1 + m_2 = \frac{p_1 V_1 \mu}{RT} + \frac{p_2 V_2 \mu}{RT} = 4{,}64 \cdot 10^{-2}$ kg.

2) Conform legii lui Dalton, $p = p_1' + p_2'$, unde $p_{1,2}'$ sînt presiunile pe care le-ar exercita aerul dintr-o incintă dacă ar ocupa în întregime volumul $V_1 + V_2$. Transformarea fiind izotermă

$$p_1' = \frac{p_1 V_1}{V_1 + V_2}, \quad p_2' = \frac{p_2 V_2}{V_1 + V_2}, \quad p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}.$$

Avînd presiunea comună celor două incinte, putem calcula masa din fiecare incintă, folosind ecuația de stare:

$$m_1 = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{V_1 \mu}{RT} \simeq 1{,}55 \cdot 10^{-2} \text{ kg}, \quad m_2 = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{V_2 \mu}{RT} \simeq 3{,}10 \cdot 10^{-2} \text{ kg}.$$

3) $p_1'' = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2} \simeq 2{,}66 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, $p_2'' = \frac{m_2}{\mu} \frac{RT_2}{V_2} \simeq 2{,}41 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$.

2.5.6. Pistonul fiind în echilibru mecanic, avem:

$$p_1 = p_2, \frac{m_1}{\mu_1} \frac{RT}{V_1} = \frac{m_2}{\mu_2} \frac{RT}{V_2} \text{ sau } \frac{V_1}{V_2} = \frac{m_1}{m_2} \frac{\mu_2}{\mu_1},$$

deci

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1}{1 + m_2 \mu_1 / m_1 \mu_2} = 80\%.$$

2.5.7. 1) Ecuațiile de stare sînt: $pV_1 = \nu_1 RT_1$, $pV_2 = \nu_2 RT_2$,

de unde $\frac{V_1}{V_2} = \frac{\nu_1 T_1}{\nu_2 T_2}$ sau $V_1 = V \frac{\nu_1 T_1}{\nu_1 T_1 + \nu_2 T_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ m^3,

$$V_2 = V \frac{\nu_2 T_2}{\nu_1 T_1 + \nu_2 T_2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

2)

$$T_1' = \frac{1}{2}\left(T_1 + T_2 \frac{\nu_2}{\nu_1}\right) = 450 \text{ K}.$$

$$T_2' = \frac{1}{2}\left(T_2 + T_1 \frac{\nu_1}{\nu_2}\right) = 300 \text{ K}.$$

Scanned with OKEN Scanner

2.5.8. În cele două stări, pentru fiecare gaz din cele două compartimente avem : $pV_1 = \nu_1 RT_1$, $p'V/2 = \nu_1 R(T_1 - \Delta T)$,

$pV_2 = \nu_2 RT_1$, $p'V/2 = \nu_2 R(T_1 + \Delta T)$ sau

1) $$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{V_1}{V_2}, \Delta T = T_1 \frac{\nu_1/\nu_2 - 1}{\frac{\nu_1}{\nu_2} + 1} = T_1 \frac{V_1/V_2 - 1}{V_1/V_2 + 1} = 180 \text{ K}.$$

2) $$\frac{p'}{p} = \frac{4V_1/V_2}{(1 + V_1/V_2)^2} = 0{,}64.$$

2.5.9. Conform legii lui Dalton, $p' = p + \frac{m_2}{\mu_2}\frac{RT}{V}$,

$$m_2 = \frac{(p' - p)\mu_2 V}{RT} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}.$$

2.5.10. În absența disociației, presiunea ar fi :

$$p = \frac{m}{\mu}\frac{RT}{V} = 0{,}833 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

Gradul de disociere este $\alpha = \frac{N_1}{N}$, deci $N_1 = \alpha N$.
Dar fiecare din cele N_1 molecule disociate ne vor da doi atomi.
Deci numărul de particule de I vor fi $N' = 2N_1$. Atunci $\alpha = N_1/N = \frac{N'}{2N} = \frac{1}{2}\frac{N'/N_A}{N/N_A} = \frac{1}{2}\frac{\nu'}{\nu}$.

Numărul de kilomoli de iod atomic va fi : $\nu' = 2\alpha\nu = 2\alpha\frac{m}{\mu}$. Numărul de kilomoli de I_2 este : $\nu_2 = \frac{N}{N_A} - \frac{N_1}{N_A} = \frac{N}{N_A} - \frac{\alpha N}{N_A} = \frac{N}{N_A}(1 - \alpha)$, $\nu_2 = (1 - \alpha)\nu = (1 - \alpha)\frac{m}{\mu}$. Presiunile produse în vas de iodul atomic, respectiv molecular sînt : $p_1 = \frac{2\alpha m RT}{\mu V}$ și $p_2 = \frac{(1 - \alpha)mRT}{\mu V}$. Presiunea amestecului va fi : $p_a = p_1 + p_2 = (1 + \alpha)\frac{mRT}{\mu V} = p(1 + \alpha)$. De aici $\alpha = \frac{p_a}{p} - 1 = 0{,}104$.

2.5.11. Deoarece densitatea gazului și presiunea scad odată cu creșterea timpului de vidare, vom considera un interval de timp dt mic, în care ρ și p practic nu variază. În acest interval de timp, pompa va evacua o masă de gaz $dm = \rho dV = \frac{p\mu}{RT} dV$. Din ecuația de stare aflăm variația presiunii din vas, în urma evacuării masei dm : $dp = -\frac{RT}{\mu V} dm$. Semnul minus indică descreșterea presiunii cînd dm crește. Înlocuind pe dm, în ultima relație, cu valoarea sa, dată de prima relație, avem $dp = -\left(\frac{p}{V}\right) dV$. Dar $dV = C\,dt$

și $dp = -\left(\frac{p}{V}\right) C\, dt$, unde $p=f(t)$. Separînd variabilele: $\frac{dp}{p} = -\left(\frac{C}{V}\right) dt$. Pentru a afla pe $f(t)$, integrăm ultima relație între p_0 și p, respectiv 0 și t:

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = -\frac{C}{V}\int_0^t dt, \quad \ln\frac{p}{p_0} = -\left(\frac{C}{V}\right)t, \quad p = p_0 e^{-(\frac{C}{V})t}.$$

Observație. În cazul pompelor de vid reale, legea de variație a presiunii în timp se abate de la legea obținută cînd presiunea în incintă se apropie de valoarea presiunii limită. În apropierea acestei presiuni, presiunea în incintă scade mult mai încet decît rezultă din dependența de mai sus.

2.5.12. $\tau = \frac{V}{C} \ln\frac{p_1}{p_2} = 69$ s.

2.5.13. $\tau = \frac{V}{C} \ln\frac{p_0 - p_{lim}}{p - p_{lim}} \simeq 7$ minute.

2.5.14. În regim staționar, masa gazului evacuat în unitatea de timp din incintă trebuie să fie egală cu masa ce trece prin conducta de racord și cu masa gazului evacuat de pompă în același interval de timp:

$$\frac{\mu p}{RT}\frac{dV'}{dt} = \frac{1}{W}\sqrt{\frac{\mu}{RT}}(p - p') = \frac{\mu p'}{RT} C,$$

unde p este presiunea în incintă, iar p' presiunea la capătul difuziei.

Folosind ecuațiile de mai sus, obținem:

$$C' = \frac{dV'}{dt} = \frac{1}{1/C + \sqrt{\mu/RT}\cdot W}.$$

Legea de variație a presiunii în incintă (v. pr. 2.5.11) va fi:

$$p = p_{\text{inițial}}\, e^{-(C'/V)t}.$$

Folosind datele numerice, se obține: 1) $C' = 19\cdot10^{-3}$ m³/s, 2) $\tau = 9$ minute, 3) de 2,6 ori.

2.5.15. Temperatura variază astfel: $T = T_1 + Ax$, unde $A = \frac{T_2 - T_1}{d}$, d fiind distanța între geamuri (fig. 2.5.15R).

$dm = \frac{\mu p\, dV}{RT} = \frac{\mu p S\, dx}{RT}$ (S — secțiunea geamului).

Masa totală va fi

$$m = \int_0^d \frac{\mu p S\, dx}{R(T + Ax)} = \frac{\mu p V}{R(T_2 - T_1)} \ln\frac{T_2}{T_1} = 10{,}4 \text{ kg}.$$

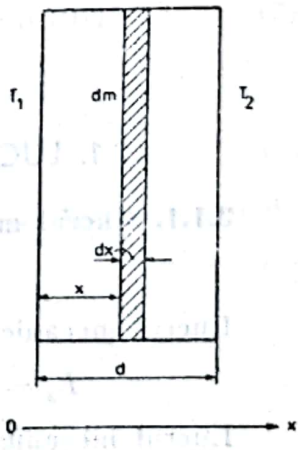


Fig. 2.5.15R

2.5.16. *a*) Transformarea $1 \to 2$ este izotermă, pentru hidrogenul din balon avem:

$(p_0 - \rho_0 g h_1)(H - h_1)S = (p_2 - \rho_0 g h_2)(H - h_2)S$, unde H este lungimea tubului barometric pînă la nivelul mercurului din cuvă.

$$H = \frac{h_1(p_0 - \rho_0 g h_1) - h_2(p_2 - \rho_0 g h_2)}{p_0 - p_2 - \rho_0 g(h_1 - h_2)} = 1{,}3 \text{ m}.$$

Masa hidrogenului rezultă din ecuația de stare

$$m = \frac{\mu(p_0 - \rho_0 g h_1)(H - h_1)S}{RT_0} = 1{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ kg}.$$

b) Din transformarea $2 \to 3$ pentru hidrogen rezultă

$$\frac{(p_3 - \rho_3 g h_3)(H - h_3)S}{T_3} = \frac{(p_2 - \rho_2 g h_2)(H - h_2)S}{T_2}$$

unde $\rho_2 = \frac{\rho_0}{1 + \beta(T_2 - T_0)} \simeq \rho_0[1 - \beta(T_2 - T_0)]$, pentru mercur $\beta = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ grd^{-1}.

Pentru aer, în transformarea $2 \to 3$, avem

$$p_2/T_2 = p_3/T_3.$$

Din aceste relații determinăm pe T_3:

$$T_3 = \frac{T_0 \rho_0 g h_3 (1 + \beta T_0)}{p_2 - \frac{H - h_2}{H - h_3}(p_2 - \rho_0 g h_2) + \beta T_0 \rho_0 g h_3} = 358 \text{ K}.$$

c)

$$p = p_2 \frac{T_2}{T_0} - \rho_0 g h_4 \left\{ 1 - \beta T_0 \left[\frac{\frac{T_3}{T_0}\left(p_2 \frac{T_3}{T_0} - \rho_0 g h_4 \right)(H - h_4)}{\left(p_2 \frac{T_3}{T_0} - \rho_0 g h_2 \right)(H - h_2)} - 1 \right] \right\} =$$

$= 0{,}46 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, în aproximația $\beta \Delta T_{max} \ll 1$.

CAPITOLUL 3

PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII

3.1. LUCRUL MECANIC ȘI CANTITATEA DE CĂLDURĂ

3.1.1. Lucrul mecanic efectuat de forța exterioară este:

$$L_1 = -F\Delta l = -500 \cdot 10^{-1} = -50 \text{ J}. \quad (1)$$

Lucrul mecanic efectuat de presiunea exterioară este:

$$L_2 = -p\Delta V = 2 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1} = -600 \text{ J}. \quad (2)$$

Lucrul mecanic total primit de gaz este:

$$L = L_1 + L_2 = -650 \text{ J}. \quad (3)$$

Scanned with OKEN Scanner

3.1.2. Lucrul mecanic efectuat de presiunea exterioară este egal cu

$$L_1 = -p\Delta V = -2\cdot10^5\cdot3\cdot10^{-2}\cdot10^{-1} = -600 \text{ J}, \quad (1)$$

iar lucrul mecanic efectuat de sistem prin destinderea gazului

$$L_2 = p\Delta V = 2\cdot10^5\cdot3\cdot10^{-2}\cdot10^{-1} = 600 \text{ J}. \quad (2)$$

Lucrul mecanic efectuat de forța exterioară

$$L_3 = -F\Delta l = -500\cdot10^{-1} = -50 \text{ J}. \quad (3)$$

Lucrul mecanic total este:

$$L = L_1 + L_2 + L_3 = -50 \text{ J}. \quad (4)$$

De fapt, lucrul mecanic total este efectuat numai de forța exterioară.

3.1.3.

$$\mathrm{d}L = 4\pi R^2 p \, \mathrm{d}R, \quad (1)$$

de unde

$$L = 4\pi p\int_{R_1}^{R} R^2 \, \mathrm{d}R = \frac{4\pi}{3} p(R_2^3 - R_1^3), \quad (2)$$

deci

$$L = -1{,}8\cdot10^3 \text{ J}. \quad (3)$$

3.2. APLICAREA PRIMULUI PRINCIPIU AL TERMODINAMICII LA PROCESELE TERMODINAMICE FUNDAMENTALE: IZOCORE, IZOBARE, IZOTERME, ADIABATICE ȘI POLITROPE

3.2.1 Temperatura finală a azotului, din ecuația de stare, este

$$T_2 = \frac{pV_2}{\nu R} = \frac{2\cdot10^5\cdot8{,}31\cdot10^{-3}\cdot28}{2\cdot10^{-3}\cdot8{,}31\cdot10^3} = 2\,800 \text{ K}, \quad (1)$$

iar diferența de temperatură $T_2 - T_1 = 2\,800$ K $- 300$ K $= 2\,500$ K. Cantitatea de căldură cedată gazului, din relația (3.7),

$$Q = \nu C_p(T_2 - T_1) = \frac{2\cdot10^{-3}}{28}\cdot\frac{7}{2}\cdot8{,}31\cdot10^3\cdot2\,500 = 5{,}19\cdot10^3 \text{ J}. \quad (2)$$

Variația energiei interne este

$$U_2 - U_1 = \nu C_V(T_2 - T_1) = 3\,709{,}82 \text{ J}. \quad (3)$$

Lucrul mecanic efectuat de sistem, din primul principiu al termodinamicii:

$$L = Q - \Delta U = 1\,483{,}93 \text{ J}. \quad (4)$$

3.2.2.

$$L = \nu RT \ln\frac{V_2}{V_1} = p_1V_1 \ln\frac{V_2}{V_1}, \quad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$L = 10^5 \cdot \ln \frac{2}{1} = 6{,}93 \cdot 10^4 \text{ J}. \quad (2)$$

$$Q = L = 6{,}93 \cdot 10^4 \text{ J}. \quad (3)$$

3.2.3.

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \cdot \quad (1)$$

Din ecuația de stare a transformării izoterme rezultă că

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \quad (2)$$

Introducînd relația (2) în relația (1), obținem

$$L = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{32 \cdot 10^{-3}}{32} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 320 \cdot \ln \frac{2}{1} = 1{,}84 \cdot 10^3 \text{ J}; \quad (3)$$

Pentru o transformare izotermă

$$Q = L = 1{,}84 \cdot 10^3 \text{ J}. \quad (4)$$

3.2.4.

$$L = \frac{\nu RT}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right] = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 300}{1{,}4 - 1}\left[1 - \left(\frac{1}{3}\right)^{0{,}4}\right] = 2{,}22 \cdot 10^3 \text{ J}, \quad (1)$$

deoarece exponentul adiabatic γ, la gazele biatomice, este egal cu 1,4. Pentru o transformare adiabatică:

$$U_2 - U_1 = -L = -2{,}22 \cdot 10^3 \text{ J}. \quad (2)$$

3.2.5. Pentru o transformare adiabatică

$$L_Q = \frac{\nu RT}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}\right], \quad (1)$$

iar pentru o transformare izotermă

$$L_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \cdot \quad (2)$$

Împărțind cele două relații, cu datele problemei, obținem:

$$\frac{L_Q}{L_T} = \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{1}{1{,}4 - 1} \cdot \frac{1 - \left(\frac{5}{1}\right)^{0{,}4}}{\ln \frac{1}{5}} = 1{,}4. \quad (3)$$

Deci este mai avantajoasă comprimarea izotermă a unui gaz ideal biatomic.

Notăm $\frac{p_2}{p_1} = \alpha$. Lucrul mecanic pe izotermă este:

$$L_T = -\nu RT \ln \alpha,$$

Scanned with OKEN Scanner

iar lucrul mecanic într-o transformare adiabatică

$$L_Q = \frac{\nu RT}{\gamma - 1}\left(1 - \alpha\frac{\gamma - 1}{\gamma}\right).$$

Pentru ca comprimarea să nu depindă de transformare trebuie ca

$$L_T = L_Q \tag{4}$$

sau

$$0{,}4 \ln \alpha = \alpha^{2/7} - 1. \tag{5}$$

Rezolvînd ecuaţia (5) rezultă că $\alpha = \frac{p_2}{p_1} = 9{,}3$.

3.2.6. Transformările la care este supus gazul sînt prezentate în figura 3.2.6 R în care *1 — 2* este transformarea izotermă, iar *2 — 3* transformarea adiabatică. Pe porţiunea *1—2*, conform legii lui Boyle-Mariotte :

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

sau

$$V_2 = \frac{p_1V_1}{p_2} = 0{,}1 \text{ l.} \tag{1}$$

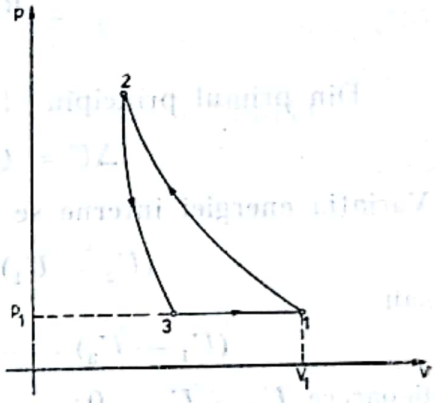


Fig. 3.2.6R

$$L_T = \nu RT \ln\frac{V_2}{V_1} = p_1V_1 \ln\frac{p_1}{p_2} =$$

$$= 2\cdot10^5\cdot10^{-3} \ln\frac{1}{10} = -460 \text{ J.} \tag{2}$$

$$Q = L_T = -460 \text{ J.} \tag{3}$$

Conform legii lui Poisson

$$p_2V_2^\gamma = p_1V_3^\gamma$$

sau

$$V_3 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{1/\gamma}V_2 = 10^{\frac{1}{1{,}4}}\cdot0{,}1 = 0{,}518 \text{ l.} \tag{4}$$

Transformarea *3 — 1* fiind izobară, rezultă că

$$\frac{T_1}{T_3} = \frac{V_1}{V_3}$$

sau

$$T_1 - T_3 = T_1\left(1 - \frac{V_3}{V_1}\right) \quad 300\left(1 - \frac{0{,}518}{1}\right. = 144{,}6 \text{ K,} \tag{5}$$

iar lucrul mecanic în transformarea adiabatică este

$$L_Q = \frac{p_2V_2 - p_3V_3}{\gamma - 1}. \tag{6}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama de notaţiile de pe figura 3.2.6R, relaţia (6) se mai poate scrie sub forma :

$$L_Q = \frac{p_2V_2 - p_1V_3}{\gamma - 1} = \frac{20\cdot10^5\cdot0{,}1\cdot10^{-3} - 2\cdot10^5\cdot0{,}518\cdot10^{-3}}{1{,}4 - 1} = 241 \text{ J}. \quad (7)$$

Variaţia energiei interne este :

$$U_2 - U_1 = -L = -241 \text{ J}. \quad (8)$$

Lucrul mecanic efectuat este :

$$L = p_1(V_1 - V_3) = 2\cdot10^5(1 - 0{,}518)\cdot10^{-3} = 96{,}4 \text{ J}, \quad (9)$$

iar cantitatea de căldură

$$Q = \nu C_p(T_1 - T_3) = \frac{p_1V_1}{RT_1}\cdot\frac{7}{2}R(T_1 - T_3) = \frac{2\cdot10^5\cdot10^{-3}}{300}\cdot\frac{7}{2}\cdot144{,}6 = 337{,}4 \text{ J}. \quad (10)$$

Din primul principiu al termodinamicii rezultă că

$$\Delta U = Q - L = 337{,}4 - 96{,}4 = 241 \text{ J}. \quad (11)$$

Variaţia energiei interne se putea calcula şi direct, ţinînd seama că

$$(U_2 - U_1) + (U_3 - U_2) + (U_1 - U_3) = 0$$

sau

$$(U_1 - U_3) = -(U_2 - U_1) - (U_3 - U_2) = 241 \text{ J}, \quad (12)$$

deoarece $U_3 - U_2 = 0$.

3.2.7.

a) $L_{1-4-5} = L_{1-4} + L_{4-5} = 0 + p_5(V_5 + V_1) = 10^5(3 - 2)10^{-3} = 100$ J (1)

$$Q_{1-4-5} = Q_{1-4} + Q_{4-5} = \nu C_V(T_4 - T_1) + \nu C_p(T_5 - T_4). \quad (2)$$

Din ecuaţia de stare, aplicată stării iniţiale, rezultă numărul de moli

$$\nu = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \frac{1}{R} = \frac{1}{8{,}31\cdot10^3} \text{ kmol}, \quad (3)$$

iar temperatura T_4 din egalitatea

$$\frac{p_1}{p_4} = \frac{T_1}{T_4},$$

sau, întrucît $p_4 = p_5$,

$$T_4 = T_1\frac{p_5}{p_1} = 400\cdot\frac{1}{2} = 200 \text{ K}. \quad (4)$$

Introducînd datele (3) şi (4) în relaţia (2), obţinem :

$$Q = -150 \text{ J},$$

Scanned with OKEN Scanner

iar variația energiei interne

$$U_5 - U_1 = Q - L = -150 - 100 = -250 \text{ J}. \tag{5}$$

$$b)\ L_{1-2-5} = L_{1-2} + L_{2-5} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 = 400 \ln \frac{3}{2} = 162{,}18 \text{ J}, \tag{6}$$

$$Q_{1-2-5} = Q_{1-2} + Q_{2-5} = L_{1-2} + \nu C_V (T_5 - T_2) \tag{7}$$

sau

$$Q_{1-2-5} = 162{,}18 - 250 = -87{,}82 \text{ J}. \tag{8}$$

$$U_5 - U_1 = Q_{1-2-5} - L_{1-2} = L_{1-2} + \nu C_V (T_5 - T_1) - L_{1-2} = -250 \text{ J}. \tag{9}$$

$$c)\ L_{1-3-5} = L_{1-3} + L_{3-5} = \frac{\nu R T_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1}\right] + 0 =$$

$$= \frac{400}{1{,}4-1} \cdot \left[1 - \left(\frac{2}{3}\right)^{0{,}4}\right] = 149{,}72 \text{ J}. \tag{10}$$

$$Q_{1-3-5} = Q_{1-3} + Q_{3-5} = 0 + \nu C_V (T_5 - T_3) = \frac{5}{2}(300 - 340{,}11) =$$

$$= -100{,}28 \text{ J}, \tag{11}$$

deoarece $T_3 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1} = 400 \left(\frac{2}{3}\right)^{0{,}4} = 340{,}11$ K.

$$U_5 - U_1 = Q_{1-3-5} - L_{1-3-5} = -100{,}28 - 149{,}72 = -250 \text{ J}. \tag{12}$$

Se observă că în toate cele trei cazuri, variația energiei interne are aceeași valoare, -250 J. Acest lucru era de așteptat, deoarece energia internă este o funcție de stare și deci nu depinde de drumul efectuat din starea inițială în stare finală. Variația energiei se putea calcula și direct,

$$U_5 - U_1 = \nu C_V (T_2 - T_1) = \frac{5}{2}(300 - 400) = -250 \text{ J}, \tag{13}$$

fără a mai fi fost necesar calculul lucrului mecanic și al cantității de căldură.

3.2.8. Prin definiție, căldura molară a sistemului

$$C = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{dQ}{dT} \tag{1}$$

rămîne constantă în decursul transformării politrope. Pe baza primului principiu al termodinamicii, relația (1) mai poate fi scrisă sub forma

$$\nu C\, dT = dU + dL = \nu C_V\, dT - p\, dV \tag{2}$$

sau

$$\nu(C - C_V) dT = p\, dV. \tag{3}$$

Din ecuația de stare $pV = \nu RT$, prin diferențiere obținem

$$p\, dV + V\, dp = \nu R\, dT \tag{4}$$

Scanned with OKEN Scanner

şi introducînd această expresie în relaţia (3), rezultă

$$(C - C_p)\, p\, dV + (C - C_V)\, V\, dp = 0 \tag{5}$$

sau

$$\frac{C - C_p}{C - C_V} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0. \tag{6}$$

Notînd cu n indicele politropei

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_V} \tag{7}$$

şi integrînd relaţia (6), obţinem ecuaţia de stare a politropei:

$$pV^n = \text{const.} \tag{8}$$

Ecuaţia (8) cuprinde la limită şi transformările:

1) transformarea izobară, $p = \text{const}$, $n = 0$ şi din relaţia (7), $C = C_p$;
2) transformarea izocoră $V = \text{const}$, $n = \infty$, deci $C = C_V$;
3) transformarea izotermă $pV = \text{const}$, $n = 1$, deci $C_p = C_V$;
4) transformarea adiabatică $pV^\gamma = \text{const}$, $n = \gamma$, deci $C = 0$.

3.2.9. Din ecuaţia politropei $pV^n = \text{const}$ rezultă

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n, \tag{1}$$

de unde

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n = 5 \left(\frac{1}{2}\right)^{1,32} = 2 \text{ atm}. \tag{2}$$

Lucrul mecanic efectuat de sistem:

$$L = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1} = \frac{5 \cdot 10^5 \cdot 1 - 2 \cdot 10^5 \cdot 2}{1,32 - 1} = 3,12 \cdot 10^5 \text{ J}, \tag{3}$$

iar cantitatea de căldură primită

$$Q = \nu C \Delta T = \nu C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} \Delta T, \tag{4}$$

deoarece $C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1}$ [v. problema 3.2.8 R, relaţia (7)]. Ţinînd seama şi de primul principiu al termodinamicii, relaţia (4) mai poate fi scrisă sub forma

$$Q = Q \frac{n - 1}{n - \gamma} + L \tag{5}$$

sau

$$Q = L \frac{\gamma - n}{\gamma - 1} = 3,12 \cdot 10^5 \frac{1,4 - 1,32}{1,4 - 1} = 0,62 \cdot 10^5 \text{ J}. \tag{6}$$

Variaţia energiei interne:

$$\Delta U = Q - L = (0,62 - 3,12) \cdot 10^5 \text{ J} = -2,5 \cdot 10^5 \text{ J}. \tag{7}$$

Scanned with OKEN Scanner

3.2.10. Ciclul parcurs de oxigen este prezentat în figura 3.2.10R. Lucrul mecanic efectuat este:

$$L = L_{12} + L_{23} + L_{31} = \nu R T_1 \ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{p_2 V_2}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] + p_1 V_1 - p_1 V_3 \quad (1)$$

sau

$$L = \nu R T_1 \left\{\ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] + 1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \frac{p_1}{p_2}\right\} =$$

$$= \frac{32 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 300}{32}\left[\ln 4 + \frac{1}{1{,}4 - 1}\left(1 - 4^{\frac{1{,}4-1}{1{,}4}}\right) + 1 - \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{1{,}4}} \cdot 4\right] =$$

$$= -785 \text{ J}. \quad (2)$$

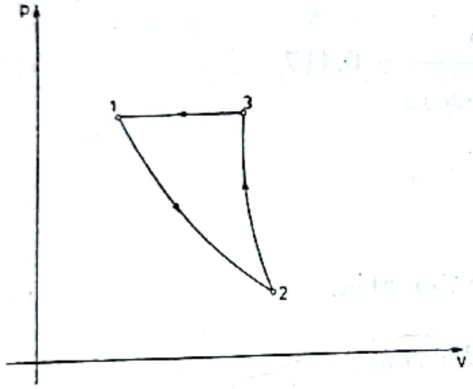


Fig. 3.2.10R

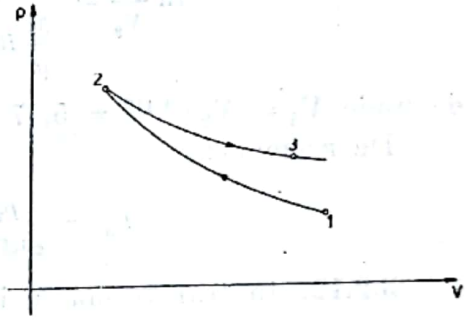


Fig. 3.2.11R

3.2.11. Comprimarea adiabatică și destinderea izotermă a hidrogenului este prezentată în figura 3.2.11R. Volumul inițial al hidrogenului este:

$$V_1 = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{R T_1}{p_1} = \frac{4}{2} \cdot \frac{8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 300}{8{,}31 \cdot 10^5} = 6 \text{ m}^3. \quad (1)$$

În procesul $1 - 2$, $dQ = 0$, iar

$$\Delta U = -L = -\frac{1}{\gamma - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2) = -\frac{M}{\mu} \cdot \frac{R}{\gamma - 1} T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right). \quad (2)$$

Mărimea $\frac{M}{\mu} \cdot \frac{R}{\gamma - 1} T_1 = u$ intervine în toate celelalte expresii și din această cauză trebuie să o calculăm:

$$u = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{R}{\gamma - 1} \cdot T_1 = \frac{4}{2} \cdot \frac{8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 300}{1{,}4 - 1} = 124{,}65 \cdot 10^5 \text{ J}. \quad (3)$$

Scanned with OKEN Scanner

Combinînd relaţiile (2) şi (3), rezultă că

$$T_2 = T_1\left(\frac{\Delta U_Q}{u}+1\right) = 300\left(\frac{25}{124{,}65}+1\right) = 360{,}2\ \text{K}, \tag{4}$$

iar

$$V_2 = \frac{V_1}{\left(\frac{\Delta U}{u}+1\right)^{1/1-\gamma}} = \frac{6}{1{,}2^{1/0{,}4}} = 3{,}8\ \text{m}^3 \tag{5}$$

şi

$$p_2 = \left(\frac{\Delta U}{u}+1\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} p_1 = (1,\ 2)^{\frac{1{,}4}{0{,}4}} \cdot 8{,}31 = 15{,}73\ \text{atm}. \tag{6}$$

Transformarea $2 - 3$ fiind izotermă, $L_{2-3} = Q = \Delta U_Q$,

deci

$$\frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = \Delta U_Q$$

sau

$$\ln \frac{V_3}{V_2} = \frac{\Delta U_Q}{\frac{M}{\mu} RT_2} = \frac{25\cdot 10^5}{\frac{4}{2}\cdot 8{,}31\cdot 10^3\cdot 360{,}2} = 0{,}417 \tag{7}$$

de unde $V_3 = V_2\, e^{0{,}417} = 5{,}77\ \text{m}^3$.

De asemenea

$$p_3 = \frac{p_2}{e^{0{,}417}} = \frac{15{,}73}{1{,}52} = 10{,}35\ \text{atm}. \tag{8}$$

3.2.12. În transformarea izotermă $1 - 2$ avem :

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{L}{p_1 V_1} = \frac{8{,}31\cdot 10^5}{6\cdot 10^5\cdot 8{,}31} = \frac{1}{6} \tag{1}$$

sau

$$p_2 = \frac{6}{1{,}2} = 5{,}00\ \text{atm}, \tag{2}$$

$$V_2 = \frac{p_1}{p_2} V_1 = \frac{6}{5{,}00}\cdot 8{,}31 = 9{,}97\ \text{m}^3, \tag{3}$$

$$T_1 = \frac{p_1 V_1 \mu}{MR} = \frac{6\cdot 10^5\cdot 8{,}31\cdot 2}{2\cdot 8{,}31\cdot 10^3} = 600\ \text{K}. \tag{4}$$

În transformarea adiabatică

$$-L = \frac{M}{\mu}\cdot\frac{R}{\gamma-1} T_2\left(1-\frac{T_3}{T_2}\right) = u\left(1-\frac{T_3}{T_2}\right), \tag{5}$$

în care

$$u = \frac{M}{\mu}\cdot\frac{R}{\gamma-1} T_2 = 124{,}65\cdot 10^5\ \text{J} \tag{6}$$

(v. problema 3.2.11).

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama şi de relaţia (5), obţinem

$$T_2\left(1+\frac{L}{u}\right)T_1=\left(1+\frac{8{,}31}{124{,}65}\right)600=640\ \text{K}, \tag{7}$$

$$V_3\frac{V_2}{\left(1+\frac{L}{u}\right)^{1/\gamma-1}}=\frac{9{,}97}{\left(1+\frac{8{,}31}{124{,}65}\right)^{1/0{,}4}}=8{,}48\ \text{m}^3, \tag{8}$$

$$p_3=\left(1+\frac{L}{u}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}p_2=\left(1+\frac{8{,}31}{124{,}65}\right)^{\frac{1{,}4}{0{,}4}}5{,}00=6{,}27\ \text{atm}, \tag{9}$$

(v. şi problema 3.2.11). Transformarea *1 — 2* fiind izotermă, rezultă că:

$$Q=L=8{,}31\cdot10^5\ \text{J}. \tag{10}$$

Transformarea *2 — 3* fiind adiabatică,

$$\Delta U_{2-3}=-L=-8{,}31\cdot10^5\ \text{J}. \tag{11}$$

Variaţia energiei interne a sistemului este:

$$\Delta U=\Delta U_{1-2}+\Delta U_{2-3}=0+\Delta U_{2-3}=-8{,}31\cdot10^5\ \text{J}. \tag{12}$$

3.2.13.

$$Q=\nu C_V\frac{n-\gamma}{n-1}(T_2-T_1), \tag{1}$$

iar

$$\nu=\frac{p_2V_2}{RT_2}=\frac{6\cdot10^5\cdot4}{8{,}31\cdot10^3\cdot400}=\frac{6}{8{,}31}\ \text{kmol}, \tag{2}$$

$$\frac{p_2}{p_1}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n\ \text{sau}\ \left(\frac{6}{2}\right)=\left(\frac{8{,}31}{4}\right)^n, \tag{3}$$

de unde rezultă $n=1{,}5$.

$$T_1=\frac{T_2}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}}=\frac{400}{\left(\frac{8{,}31}{4}\right)^{0{,}5}}=277{,}5\ \text{K}. \tag{4}$$

Introducînd datele numerice în relaţia (1), obţinem:

$$Q=\frac{6}{8{,}31}\cdot\frac{5}{2}\ 8{,}31\cdot10^3\cdot\frac{0{,}1}{0{,}5}(400-277{,}5)=367{,}5\cdot10^3\ \text{J}. \tag{5}$$

Variaţia energiei interne a gazului este:

$$\Delta U=\nu C_V(T_2-T_1)=\frac{6}{8{,}31}\cdot\frac{5}{2}\cdot8{,}31\cdot10^3(400-277{,}5)=1\ 837{,}10^3\ \text{J}. \tag{6}$$

Lucrul mecanic efectuat de sistem este egal cu:

$$L=Q-\Delta U=367{,}5\cdot10^3-1\ 837{,}5\cdot10^3=-1\ 470\cdot10^3\ \text{J}. \tag{7}$$

Scanned with OKEN Scanner

3.2.14. Pentru o transformare politropă, cantitatea de căldură este egală cu:

$$Q = \nu C(T_2 - T_1), \tag{1}$$

iar din primul principiu al termodinamicii rezultă că:

$$Q = \Delta U + L = \nu C_V(T_2 - T_1) + \nu \frac{R}{1-n}(T_2 - T_1). \tag{2}$$

Egalînd relaţiile (1) şi (2), ţinînd seama şi de expresia $\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^n$, rezultă în final:

$$C = C_V\left(1 + \frac{\gamma - 1}{1 - \frac{\ln\frac{p_1}{p_2}}{\ln\frac{V_2}{V_1}}}\right) = \frac{5}{2} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3\left(1 + \frac{1{,}4 - 1}{1 - \frac{\ln\frac{1}{8}}{\ln\frac{2}{4}}}\right) =$$

$$= 16{,}62 \cdot 10^3 \text{ J/kg·K}. \tag{3}$$

3.2.15.

$$Q = Mc_p\left|\frac{c_p}{c_p - R/\mu} \cdot \frac{n - \frac{c_p}{c_p - R/\mu}}{n-1}\left[T_2 - T_2\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right]\right| = -598 \cdot 10^3 \text{ J},$$

în care am ţinut seama că $c_V = c_p - \frac{R}{\mu}$, $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, iar $C = \frac{C_p}{\gamma} \cdot \frac{n-\gamma}{n-1}$ (v. problema 3.2.9).

3.2.16.

$$n = \frac{C_p - \frac{Q}{\nu\Delta T}}{C_V - \frac{Q}{\nu\Delta T}} = \frac{\frac{7}{2}R - \frac{Q}{\nu\Delta T}}{\frac{5}{2}R - \frac{Q}{\nu\Delta T}} = 1{,}53.$$

3.2.17.

$$\Delta U = Q\frac{n-1}{n-\gamma} = 200\,\frac{1{,}5-1}{1{,}5-1{,}4} = 10^3 \text{ J}. \tag{1}$$

$$L = \nu\frac{R}{n-1}(T_1 - T_2) = \nu\frac{R}{n-1}\left(-\frac{Q}{C_V\frac{n-\gamma}{n-1}}\right) = -\frac{RQ\gamma}{C_p(n-\gamma)} \tag{2}$$

sau

$$L = -800 \text{ J}. \tag{3}$$

Lucrul mecanic putea fi determinat şi din primul principiu al termodinamicii

$$L = Q - \Delta U = 200 - 1\,000 = -800 \text{ J}. \tag{4}$$

Scanned with OKEN Scanner

3.2.18.

$$\Delta U = Mc_V(T_2 - T_1), \tag{1}$$

iar

$$L = \frac{MR}{\gamma\,(n-1)}(T_1 - T_2). \tag{2}$$

Combinînd cele două relaţii, obţinem

$$\Delta U = \frac{c_p}{\gamma} \cdot \frac{L\mu(n-1)}{MR} = -4{,}18 \cdot 10^5 \text{ J}. \tag{3}$$

Din primul principiu al termodinamicii rezultă cantitatea de căldură

$$Q = \Delta U + L = -4{,}18 \cdot 10^5 - 8{,}31 \cdot 10^5 = -12{,}5 \cdot 10^5 \text{ J}. \tag{4}$$

3.2.19. Din primul principiu al termodinamicii rezultă că

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + p\frac{dV}{dT} = \nu(a + bT^2). \tag{1}$$

Cum $dU = \nu C_V\,dT$, iar $p = \nu\frac{RT}{V}$, relaţia (1) mai poate fi scrisă sub forma

$$(a + bT^2 - C_V)\frac{dT}{RT} = \frac{dV}{V}. \tag{2}$$

Integrînd relaţia (2), rezultă că

$$\frac{a - C_V}{R}\ln T + \frac{b}{2R}T^2 = \ln V + \text{ct} \tag{3}$$

sau

$$V\,e^{-\frac{b}{2R}T^2}\,T^{\frac{C_V - a}{R}} = \text{ct}. \tag{4}$$

Scriind relaţia (4) pentru două stări distincte şi făcînd raportul expresiilor obţinute, rezultă că:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{e^{-\frac{b}{2R}T_2^2}\,T_2^{\frac{C_V - a}{R}}}{e^{-\frac{b}{2R}T_1^2}\,T_1^{\frac{C_V - a}{R}}} = 3{,}37. \tag{5}$$

3.3. ENERGIA INTERNĂ CA FUNCŢIE DE STARE

3.3.1. Coeficienţii termici se definesc astfel:

— coeficientul de dilatare în volum

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{1}$$

Scanned with OKEN Scanner

— coeficientul termic al presiunii,

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{2}$$

— coeficientul de compresibilitate,

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{3}$$

Din ecuația de stare $p = p(V, T)$, prin diferențiere se obține

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T. \tag{4}$$

Dacă ținem seama că și $V = V(p, T)$, diferențiind și introducînd expresia lui $\mathrm{d}V$ în relația (4), obținem:

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] \mathrm{d}T. \tag{5}$$

Prin identificarea coeficienților $\mathrm{d}p$ și $\mathrm{d}T$, rezultă că

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \tag{6}$$

sau

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1. \tag{7}$$

Atragem atenția că egalitatea (7) este foarte generală, ea fiind valabilă pentru orice grup de parametri termodinamici, nu numai pentru parametrii (p, V, T) în care am lucrat.

Ținînd seama de expresiile coeficienților termici (1), (2) și (3) și de relația (7), rezultă că

$$-\frac{1}{\varkappa V}\alpha V \frac{1}{\beta p} = -1 \tag{8}$$

sau

$$\alpha = \beta \varkappa p. \tag{9}$$

În cazul particular, coeficientul termic al presiunii, al aluminiului,

$$\beta = \frac{\alpha}{\varkappa p} = 17 \text{ grd}^{-1}. \tag{10}$$

3.3.2. Din primul principiu al termodinamicii rezultă că pentru o transformare adiabatică,

$$\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = 0. \tag{1}$$

Dacă exprimăm energia internă în variabile (p, V), relația (1) mai poate fi scrisă sub forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] \mathrm{d}V = 0 \tag{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q = -\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right], \tag{3}$$

de unde

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q = -\frac{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V}. \tag{4}$$

Energia internă, în variabile (T, p), poate fi scrisă sub forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \nu C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V, \tag{5}$$

iar în variabile (T, V), sub forma,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \nu C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p, \tag{6}$$

(v. și problema 3.3.6). Introducînd relațiile (5) și (6) în relația (4), obținem

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_Q = -\frac{C_p}{C_V} \cdot \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}. \tag{7}$$

Pentru a explicita relația (7), scriem temperatura în variabile (p, V) și o diferențiem

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V. \tag{8}$$

Pentru o transformare izotermă, relația (8) ia forma:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}, \tag{9}$$

deci

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{10}$$

sau

$$\frac{1}{\varkappa_Q} = \frac{C_p}{C_V} \cdot \frac{1}{\varkappa_T}, \tag{11}$$

deoarece $\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)$. Relația (11) mai poate fi scrisă sub forma

$$\varkappa_Q = \frac{C_V}{C_p}\varkappa_T. \tag{12}$$

Scanned with OKEN Scanner

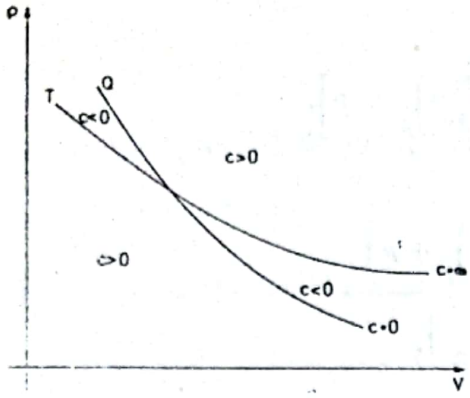


Fig. 3.3.2R

ceea ce trebuia demonstrat. În coordonate (p, V), mărimea $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ reprezintă panta izotermei, iar $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_Q$ panta adiabatei. Cum $C_p > C_V$, rezultă că adiabata este de γ ori mai înclinată, față de axa absciselor, decît izoterma (v. fig. 3.3.2R). Între curba adiabatei ($C=0$) și curba izotermei ($C = \infty$) se situează curbele tuturor proceselor politropice. Pentru $C < 0$, deși gazul primește căldură ($dQ > 0$), el se răcește ($dT < 0$), deoarece lucrul mecanic efectuat de sistem este mai mare decît cantitatea de căldură primită. Este posibil și procesul invers, $dQ < 0$, iar $dT > 0$, cînd lucrul mecanic efectuat asupra sistemului este mai mare decît cantitatea de căldură cedată.

3.3.3. Pentru o transformare adiabatică

$$dU + p\,dV = 0. \tag{1}$$

Exprimînd energia internă în variabile (V, T), relația (1) ia forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = 0 \tag{2}$$

sau

$$C_V\,dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = 0. \tag{3}$$

Deoarece $C_V \neq 0$, condiția ca relația (3) să fie satisfăcută și pentru o transformare izotermă ($dT = 0$) este:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = 0. \tag{4}$$

Din relația (4) rezultă că o adiabată nu coincide niciodată cu o izotermă, în cazul gazului ideal, deoarece în acest caz întotdeauna $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. Din relația (4) nu se poate trage nici o concluzie cu privire la principiul inaccesibilității adiabatei, care poate fi dedus numai din principiul al doilea al termodinamicii (v. cap. 4).

3.3.4. Pentru o transformare izobară, primul principiu al termodinamicii se poate scrie sub forma

$$(dU)_p = \nu C_p\,dT - p\,dV \tag{1}$$

sau

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \nu C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde

$$\nu C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3}$$

3.3.5. Din ecuația de stare $p = p(V, T)$, prin diferențiere, rezultă că

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T. \tag{1}$$

Cum incinta este nedilatabilă ($\mathrm{d}V = 0$), din relația (1) rezultă că

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \tag{2}$$

sau

$$\mathrm{d}p = \beta p\, \mathrm{d}T, \tag{3}$$

deoarece $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$. Relația (3) mai poate fi scrisă sub forma

$$\mathrm{d}p = \frac{\alpha}{\varkappa}\mathrm{d}T, \tag{4}$$

(v. și problema 3.3.1). Cu datele problemei, obținem

$$\Delta p = \frac{\alpha}{\varkappa}\Delta T = \frac{5\cdot 10^{-5}}{7\cdot 10^{-6}}\cdot 20 = 1{,}43\cdot 10^2 \text{ atm}. \tag{5}$$

Presiunea este foarte mare deoarece și forțele care se opun dilatării unui solid sînt foarte mari.

3.3.6. În variabile (T, V), variația energiei interne este:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \nu C_V\, \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V. \tag{1}$$

Pentru o transformare izotermă ($\mathrm{d}T = 0$), relația (1) devine

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{2}$$

Deoarece pentru un gaz ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ (legea lui Joule), rezultă că și

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0. \tag{3}$$

3.3.7.

$$(\mathrm{d}U)_p = \nu C_p\, \mathrm{d}T - p\, \mathrm{d}V, \tag{1}$$

(v. problema 3.3.4), de unde

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \nu C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p. \tag{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din primul principiu al termodinamicii rezultă că

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \nu C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \tag{3}$$

În variabile (p, V), variația energiei interne este:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \tag{4}$$

sau

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{5}$$

Ținînd seama de relația (2), relația (5) mai poate fi scrisă sub forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \nu C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{6}$$

sau, ținînd seama de relația (3)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \nu C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p + \nu C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{7}$$

Ținînd seama și de identitatea $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$, relația (7) ia forma finală

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \nu(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p. \tag{8}$$

Din relația (4) rezultă că

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \tag{9}$$

și ținînd seama și de relațiile (2) și (3) obținem

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \nu C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \nu C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \tag{10}$$

sau în final

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -\nu(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{11}$$

3.4. APLICAREA JACOBIENILOR ÎN TERMODINAMICĂ

3.4.1. Ținînd seama de proprietatea jacobienilor, relația (3.12), derivatele parțiale se pot scrie sub forma:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{[p, V]}{[T, V]}, \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{[T, p]}{[V, p]}; \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{[V, T]}{[p, T]}. \tag{1}$$

Scanned with OKEN Scanner

Înmulțind aceste trei relații, obținem

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{[p, V]}{[T, V]} \cdot \frac{[T, p]}{[V, p]} \cdot \frac{[V, T]}{[p, T]} = -1, \tag{2}$$

deoarece

$$\frac{[p, V]}{[V, p]} = -1.$$

3.4.2.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{[U, V]}{[p, V]}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{[U, V]}{[T, V]}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{[U, T]}{[V, T]}, \tag{1}$$

de unde

$$\frac{[U, V]}{[p, V]} = \frac{[U, V]}{[T, V]} \cdot \frac{[T, V]}{[p, V]} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \tag{2}$$

Pentru a demonstra a doua identitate se procedează în mod asemănător,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{[U, V]}{[T, V]}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \frac{[U, p]}{[T, p]}, \tag{3}$$

de unde

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \frac{[U, p]}{[V, p]} = \frac{[U, p]}{[T, p]} \cdot \frac{[T, p]}{[V, p]} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p. \tag{4}$$

3.4.3. În variabile (V, T), variația energiei interne este:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T. \tag{1}$$

de unde

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p} + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} \tag{2}$$

sau, prin intermediul jacobienilor:

$$[U, p] = \frac{[U, T]}{[V, T]}[V, p] + \frac{[U, V]}{[T, V]}[T, p]. \tag{3}$$

Împărțind relația (3) cu $[T,p]$, obținem

$$\frac{[U, p]}{[T, p]} = \frac{[U, T]}{[V, T]} \cdot \frac{[V, p]}{[T, p]} + \frac{[U, V]}{[T, V]}. \tag{4}$$

Revenind din nou la scrierea cu derivate parțiale, obținem în final

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a doua identitate scriem variația energiei interne în variabile (p, V),

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \tag{6}$$

și împărțind cu $\mathrm{d}T$,

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} \tag{7}$$

sau

$$[U, T] = \frac{[U, V]}{[p, V]}[p, T] + \frac{[U, p]}{[V, p]}[V, T]. \tag{8}$$

Împărțind relația (8) cu $[V, T]$, obținem

$$\frac{[U, T]}{[V, T]} = \frac{[U, V]}{[p, V]} \cdot \frac{[p, T]}{[V, T]} + \frac{[U, p]}{[T, p]} \cdot \frac{[T, p]}{[V, p]} \tag{9}$$

sau

$$\frac{[U, T]}{[V, T]} = \frac{[T, p]}{[V, p]}\left[\frac{[U, p]}{[T, p]} - \frac{[U, V]}{[T, V]}\right], \tag{10}$$

de unde

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{11}$$

3.4.4

$$\nu C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1}$$

sau, cu ajutorul jacobienilor, relația (1) devine

$$\nu C_p = \frac{[U, p]}{[T, p]} + p\frac{[V, p]}{[T, p]}. \tag{2}$$

În mod asemănător,

$$\nu C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{[U, V]}{[T, V]}. \tag{3}$$

Derivata $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ a fost calculată [vezi problema 3.4.3, relația (11)], care mai poate fi scrisă sub forma:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{[U, V]}{[T, V]} \cdot \frac{[p, T]}{[p, V]} + \frac{[U, p]}{[V, p]} \tag{4}$$

și ținînd seama și de relația (3),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\nu C_V \frac{[p, T]}{[p, V]} + \frac{[U, p]}{[T, p]} \cdot \frac{[T, p]}{[V, p]}. \tag{5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din relația (2) rezultă că

$$\frac{[U, p]}{[T, p]} = \nu C_p - p\frac{[V, p]}{[T, p]}. \tag{6}$$

Introducînd relația (6) în relația (5), obținem

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\nu C_V \frac{[p, T]}{[p, V]} + \left[\nu C_p - p\frac{[V, p]}{[T, p]}\right]\frac{[T, p]}{[V, p]} \tag{7}$$

sau în final

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \nu(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p, \tag{8}$$

rezultat asemănător cu cel de la problema 3.3.7, obținut însă pe altă cale.

CAPITOLUL 4

PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII

4.1. CICLUL CARNOT

4.1.1. Ciclul Carnot generalizat este prezentat în figura 4.1.1R, în care *1 — 2*, *3 — 4* sînt transformări izoterme, iar *2 — 3*, *4 — 1* transformări politrope. Randamentul ciclului este :

$$\eta = \frac{L}{Q_1}, \tag{1}$$

în care

$$L = L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41} = \nu RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} - \nu C(T_2 - T_1) +$$

$$+ \nu RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3} - \nu C(T_1 - T_2) =$$

$$= \nu R(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}, \tag{2}$$

deoarece $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$.

Cum

$$Q_1 = L_{12} + Q_{23} =$$

$$= \nu RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} - \nu C(T_2 - T_1), \tag{3}$$

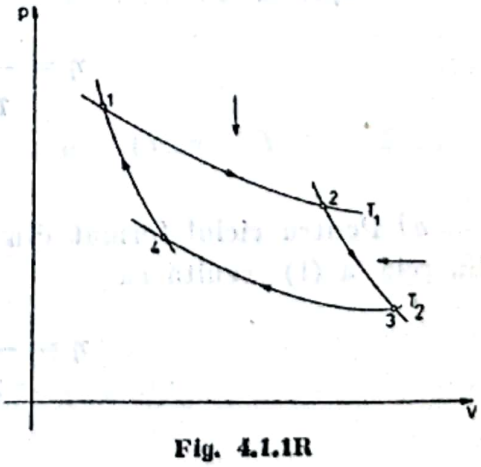


Fig. 4.1.1R

Scanned with OKEN Scanner

introducînd relațiile (2) și (3) în relația (1), obținem

$$\eta = \frac{\nu R \ln \frac{V_2}{V_1}(T_1 - T_2)}{\nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu C(T_1 - T_2)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C(T_1 - T_2)}{R \ln \frac{V_2}{V_1}}}. \quad (4)$$

4.1.2. Randamentul ciclului Carnot (v. relația 4.3) este

$$\eta_C = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1)$$

iar randamentul ciclului Carnot generalizat [v. problema 4.1.1., relația (4)]

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C(T_1 - T_2)}{R \ln \frac{V_2}{V_1}}}. \quad (2)$$

Relația (2) mai poate fi scrisă sub forma

$$\frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} + \frac{R}{C} \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{\eta_C} + \frac{R}{C} \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3)$$

Deoarece $C > 0$ și $V_2 > V_1$, rezultă că $\frac{R}{C} \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$ și deci

$$\frac{1}{\eta} > \frac{1}{\eta_C}$$

sau

$$\eta_C > \eta, \quad (4)$$

ceea ce trebuia demonstrat.

4.1.3. Randamentul ciclului Carnot generalizat (v. problema 4.1.1) este dat de expresia

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C(T_1 - T_2)}{R \ln \frac{V_2}{V_1}}}. \quad (1)$$

a) Pentru ciclul format din două izoterme și două izocore, $C = C_V$, și din relația (1) rezultă că

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_V(T_1 - T_2)}{R \ln \frac{V_2}{V_1}}}. \quad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

b) Pentru un ciclu format din două izoterme şi două izobare, $C = C_p$ şi din relaţia (1) rezultă că

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \dfrac{C_p(T_1 - T_2)}{R \ln \dfrac{V_2}{V_1}}}. \tag{3}$$

c) Pentru un ciclu format din două izoterme şi două adiabate (ciclul Carnot), $C = 0$, din relaţia (1) rezultă că:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{4}$$

4.1.4.

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial \eta_C}{\partial T_1} = -\frac{\partial\left(\dfrac{T_2}{T_1}\right)}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1^2}, \tag{2}$$

iar

$$\frac{\partial \eta_C}{\partial T_2} = -\frac{\partial\left(\dfrac{T_2}{T_1}\right)}{\partial T_2} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{T_1}{T_1^2}. \tag{3}$$

Comparînd relaţiile (2) şi (3) rezultă că

$$\left|\frac{\partial \eta_C}{\partial T_2}\right| > \frac{\partial \eta_C}{\partial T_1}, \tag{4}$$

deoarece $T_1 > T_2$.

4.1.5.

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{500} = 0{,}4 \text{ sau } 40\ \%, \tag{1}$$

$$Q_1 = \frac{L}{\eta} = \frac{4 \cdot 10^3}{0{,}4} = 10^4 \text{ J}. \tag{2}$$

$$Q_2 = Q_1 - L = 10^4 - 4 \cdot 10^3 = 6 \cdot 10^3 \text{ J}. \tag{3}$$

4.1.6.

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \tag{1}$$

dar pe adiabata $4 - 1$ (v. fig. 4.1.1R) avem egalitatea $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$ sau

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}. \tag{2}$$

Înlocuind relaţia (2) în relaţia (1), obţinem

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{6^{0.4}} = 0{,}51 \text{ sau } 51\%. \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

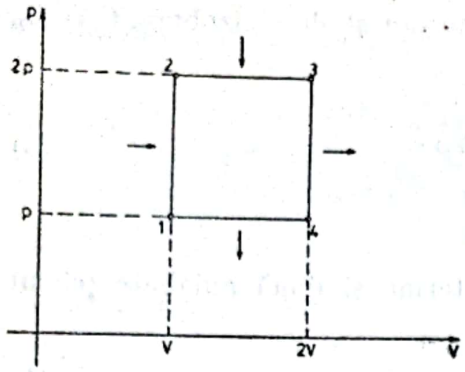


Fig. 4.2.1R

4.2. ALTE CICLURI TERMODINAMICE

4.2.1. Ciclul este reprezentat în figura 4.2.1R.

$$\eta = \frac{L}{Q_1}, \tag{1}$$

în care

$$L = L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41} = \\ = 0 + 2pV + 0 - pV = pV \tag{2}$$

(rezultatul era de aşteptat căci lucrul mecanic este egal cu aria ciclului, în cazul nostru $B \times I = pV$), iar

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{23} = \nu C_V(T_2 - T_1) + \nu C_p(T_3 - T_2) = \nu C_V T + \\ + 2\,\nu C_p T, \tag{3}$$

unde $T \equiv T_1$.

Înlocuind relaţiile (2) şi (3) în relaţia (1), obţinem în final

$$\eta = \frac{pV}{\nu C_V T + 2\nu C_p T} = \frac{\nu RT}{\nu C_V T + 2\nu C_p T} = \frac{C_p - C_V}{C_V + 2C_p}. \tag{4}$$

4.2.2. Ciclul reprezentat în figura 4.2.2 este format din izocorele *2 — 3* şi *4 — 1* şi din adiabatele *1 — 2* şi *3 — 4*. Randamentul este

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \tag{1}$$

în care

$$Q_1 = \nu C_V(T_3 - T_2) \tag{2}$$

iar

$$Q_2 = \nu C_V(T_4 - T_1). \tag{3}$$

Introducînd relaţiile (2) şi (3) în relaţia (1), obţinem

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}. \tag{4}$$

Pe adiabatele *1 — 2* şi *3 — 4* sînt satisfăcute egalităţile:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}, \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \tag{5}$$

sau

$$T_2 = T_1\varepsilon^{\gamma-1}, \quad T_3 = T_4\varepsilon^{\gamma-1}. \tag{6}$$

Introducînd expresiile (6) în relaţia (4), obţinem

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{6^{0,4}} = 0,51 \text{ sau } 51\%. \tag{7}$$

Scanned with OKEN Scanner

La prima vedere s-ar părea că randamentul acestui ciclu este egal cu randamentul ciclului Carnot, cu același raport de compresie ε (v. problema 4.1.6). În realitate, randamentul acestui ciclu în funcție de temperatură este:

$$\eta = 1 - \frac{T_4}{T_3}, \tag{8}$$

iar randamentul ciclului Carnot,

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_3}. \tag{9}$$

Cum $T_1 < T_4$, rezultă că $\eta < \eta_C$, ciclurile au același raport de compresie, același randament, dar lucrează în limite diferite de temperatură.

4.2.3. Ciclul este format din adiabatele *1 — 2*, *3 — 4*, izocora *1 — 4* și izobara *2 — 3*. Randamentul mașinii este:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \tag{1}$$

în care

$$Q_1 = \nu C_p(T_3 - T_2), \quad Q_2 = \nu C_V(T_4 - T_1). \tag{2)(3}$$

Relația (1) devine:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}. \tag{4}$$

În transformarea izocoră *1 — 4*

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4}{p_1}, \tag{5}$$

în transformarea izobară *2 — 3*

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2}, \tag{6}$$

iar în transformarea adiabatică

$$T_1 = T_2\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}, p_4 = p_2\left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma}. \tag{7}$$

Înlocuind relațiile (5), (6) și (7) în relația (4), obținem:

$$\eta = 1 - \frac{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\left(\frac{p_4}{p_1} - 1\right)}{\gamma\left(\frac{V_3}{V_2} - 1\right)} = 1 - \frac{\lambda^{\gamma} - 1}{\gamma\varepsilon^{\gamma-1}(\lambda - 1)} \tag{8}$$

sau cu datele numerice

$$\eta = 1 - \frac{2^{1,4} - 1}{1,4 \cdot 12^{0,4}(2 - 1)} = 0,566, \text{ adică } 56,6\%. \tag{9}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă ciclul Carnot ar funcționa între temperaturile T_1 și T_2, atunci

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{12^{0,4}} = 0,63, \text{ adică } 63\%, \tag{10}$$

iar dacă ar lucra între temperaturile T_1 și T_3, atunci

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - \frac{1}{\lambda\varepsilon^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{2 \cdot 12^{0,4}} = 0,815, \text{ adică } 81,5\%. \tag{11}$$

În ambele cazuri, randamentul ciclului Carnot este mai mare.

4.2.4.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \tag{1}$$

în care

$$Q_1 = Q_{23} + Q_{34} = \nu C_V(T_3 - T_2) + \nu C_p(T_4 - T_3), \tag{2}$$

$$Q_2 = \nu C_p(T_5 - T_1). \tag{3}$$

Ținînd seama că

$$T_2 = T_1\varepsilon^{\gamma-1},\ T_3 = T_1\varepsilon^{\gamma-1}\lambda,\ T_4 = T_1\varepsilon^{\gamma-1}\lambda\rho,\ T_5 = T_1\rho^{\gamma}\lambda, \tag{4}$$

expresiile (2) și (3) se mai pot scrie sub forma:

$$Q_1 = C_V T_1\varepsilon^{\gamma-1}[(\lambda - 1) + \gamma\lambda(\rho - 1)], \tag{5}$$

$$Q_2 = C_V T_1(\lambda\rho^{\gamma} - 1), \tag{6}$$

de unde

$$\eta = 1 - \frac{\lambda\rho^{\gamma} - 1}{\varepsilon^{\gamma-1}[(\lambda - 1) + \gamma\lambda(\rho - 1)]} \tag{7}$$

sau

$$\eta = 1 - \frac{1,6 \cdot 1,8^{1,4} - 1}{12^{0,4}[(1,6 - 1) + 1,4 \cdot 1,6(1,8 - 1)]} = 0,591 \tag{8}$$

sau 59,1%.

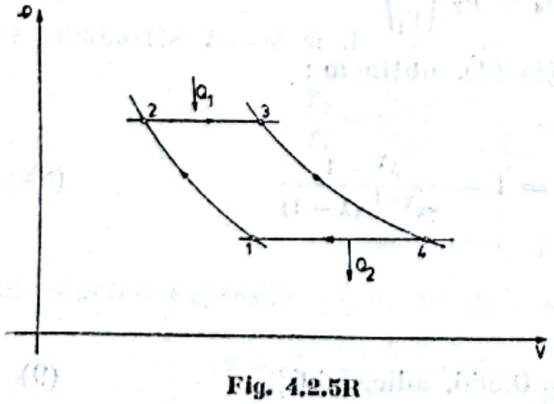


Fig. 4.2.5R

4.2.5. Ciclul este reprezentat în figura 4.2.5R, în care *1 — 2* și *3 — 4* sînt transformări adiabatice.

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \tag{1}$$

cu

$$Q_1 = \nu C_p(T_3 - T_2). \tag{2}$$

$$Q_2 = \nu C_p(T_4 - T_1). \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece în transformările adiabatice

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1},\ T_3V_3^{\gamma-1} = T_4V_4^{\gamma-1}. \tag{4}$$

Introducînd relaţiile (2) şi (3) în relaţia (1), ţinînd seama şi de expresiile (4), obţinem:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{5^{0,4}} = 0,475 \text{ sau } 47,5\%. \tag{5}$$

Exprimînd randamentul ciclului numai în funcţie de temperatură

$$\eta = 1 - \frac{T_4}{T_3} < \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_3}, \tag{6}$$

deoarece $T_4 > T_1$.

4.2.6. Randamentul ciclului este:

$$\eta = \frac{L}{Q_1}, \tag{1}$$

în care

$$Q_1 = Q_{23} + Q_{45} = \nu C_p[(T_3 - T_2) + (T_3 - T_4)] \tag{2}$$

sau

$$Q_1 = \nu C_p T_1(2\beta - \alpha - \delta). \tag{3}$$

Lucrul mecanic este egal cu diferenţa dintre căldură primită şi cea dată

$$L = \nu C_p(T_3 - T_2) + \nu C_p(T_3 - T_4) + \nu C_p(T_1 - T_6) \tag{4}$$

sau

$$L = \nu C_p T_1[2\beta(1 - \alpha^{-1/2}) + 1 - \alpha], \tag{5}$$

deoarece

$$T_6 = T_4.$$

Împărţind relaţiile (2) şi (3) rezultă expresia

$$\eta = \frac{2\beta(1 - \alpha^{-1/2}) + 1 - \alpha}{2\beta - \alpha - \delta}. \tag{6}$$

Lucrul mecanic este maxim cînd $\frac{dL}{d\alpha} = 0$, adică cînd este satisfăcută egalitatea

$$\nu C_p T_1(\beta\,\alpha^{-3/2} - 1) = 0 \tag{7}$$

sau

$$\alpha = \beta^{2/3}. \tag{8}$$

Cu datele numerice

$$\beta = \frac{T_3}{T_1} = \frac{1\,200}{300} = 4, \text{ iar } \alpha = 4^{2/3} = 2,52. \tag{9}$$

Pe adiabatele *1 — 3* şi *5 — 6* avem îndeplinită egalitatea

$$\delta = \beta\,\alpha^{-1/2}. \tag{10}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cînd lucrul mecanic este maxim, din relaţia (10), ţinînd seama de relaţia (8), rezultă că $\delta = \alpha$. În acest caz, relaţia (6) ia forma

$$\eta = \frac{2\alpha^{3/2} - 3\alpha + 1}{2(\alpha^{3/2} - \alpha)} \tag{11}$$

sau

$$\eta = \frac{1{,}44}{2{,}96} = 0{,}486 \text{ sau } 48{,}6\%. \tag{12}$$

4.3. ENTROPIA

4.3.1. Pentru o transformare izobară (v. relaţia 4.10),

$$\Delta S = \nu C_p \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{7}{2} R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-3}}{32} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \ \ln \ 3 = 3{,}2 \ \text{J/grd}.$$

4.3.2. Variaţia de entropie [v. relaţia (4.11)] este

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

sau

$$\Delta S = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot \frac{5}{2} 8{,}31 \cdot 10^3 \ln \frac{400}{300} + \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \ln 5 = 19{,}35 \ \text{J/grd}.$$

4.3.3.

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{1}$$

Pentru o transformare politropă

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{n-1}. \tag{2}$$

Introducînd relaţia (2) în relaţia (1), obţinem

$$\Delta S = \ln \frac{V_1}{V_2} (nC_V - C_p) \tag{3}$$

sau, cu datele numerice:

$$\Delta S = \ln \frac{1}{2} \left(2 \frac{5}{2} 8{,}31 \cdot 10^3 - \frac{7}{2} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3\right) = -8{,}64 \cdot 10^3 \ \text{J/grd}. \tag{4}$$

Dacă dilatarea are loc pe o izotermă, atunci $n = 1$ (v. problema 3.2.6) şi din relaţia (3) rezultă că

$$\Delta S = \ln \frac{V_1}{V_2} (C_V - C_p) = \ln \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2} 8{,}31 \cdot 10^3 - \frac{7}{2} 8{,}31 \cdot 10^3\right) =$$

$$= 5{,}76 \cdot 10^3 \ \text{J/grd}. \tag{5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă dilatarea are loc pe o adiabată, atunci $n = \gamma$ și din relația (3) rezultă că

$$\Delta S = \ln \frac{V_1}{V_2} (\gamma C_V - C_p) = 0, \qquad (6)$$

rezultat ce era de așteptat; într-o transformare adiabatică, variația de entropie este nulă.

4.3.4. Variația de entropie se compune din variația de entropie ΔS_1 pentru a încălzi sodiul de la temperatura de 27°C la temperatura de topire, variația ΔS_2 datorită topirii sodiului și, în final, din variația de entropie ΔS_3 pentru încălzirea sodiului lichid pînă la temperatura de 600°C. Variația totală de entropie este egală cu suma variațiilor parțiale de entropie, adică

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3, \qquad (1)$$

în care

$$\Delta S_1 = M c_1 \ln \frac{T_2}{T_1} = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 1184{,}6 \ln \frac{370}{300} = 2{,}48 \ \text{J/grd}, \qquad (2)$$

$$\Delta S_2 = \frac{M\lambda}{T_2} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 113 \cdot 10^{+3}}{370} = 3{,}05 \ \text{J/grd}, \qquad (3)$$

$$\Delta S_3 = M c_2 \ln \frac{T_3}{T_2} = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,339{,}5 \ln \frac{873}{370} = 11{,}5 \ \text{J/grd}, \qquad (4)$$

sau

$$\Delta S = 2{,}48 + 3{,}05 + 11{,}5 = 17{,}03 \ \text{J/grd}. \qquad (5)$$

4.3.5. Variația totală de entropie se compune din variația de entropie ΔS_1 care se produce la transformarea apei în vapori și din variația de entropie ΔS_2 pentru încălzirea vaporilor, la presiune constantă, pînă la temperatura de 400°C. Deci,

$$\Delta S_1 = \frac{M\lambda}{T_1} = \frac{18 \cdot 10^3 \cdot 2\,256}{373} = 108{,}87 \cdot 10^3 \ \text{J/grd}, \qquad (1)$$

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{7}{2} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \ln \frac{673}{373} = 17{,}16 \cdot 10^3 \ \text{J/grd}, \qquad (2)$$

iar

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 126 \cdot 10^3 \ \text{J/grd}. \qquad (3)$$

Entropia crește, ca și în problema precedentă, deoarece sistemul trece dintr-o stare ordonată într-o stare mai puțin ordonată.

4.3.6.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{M}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{M\lambda}{T_2} \qquad (1)$$

sau cu datele numerice

$$\Delta S = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{18} \cdot \frac{5}{2} 8{,}31 \cdot 10^3 \ln \frac{293}{300} - \frac{18 \cdot 10^{-3}}{273} 325 \cdot 10^{+3} = -21{,}92 \ \text{J/grd}. \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Variația de entropie este negativă deoarece sistemul trece de la o stare mai puțin ordonată la o stare mai ordonată.

4.3.7 $\Delta S = 0$ deoarece nu are loc nici un schimb de căldură între sistem și exterior. Temperatura apei crește, deci și energia ei internă, pe baza lucrului mecanic consumat din exterior

4.3.8. Conform principiului al doilea al termodinamicii

$$\Delta S = \Delta S^{(e)} + \Delta S^{(i)} \quad (1)$$

$$\text{cu } \Delta S^{(i)} \geqslant 0,$$

în care

$$\Delta S^{(e)} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{MC\Delta T}{T} = \frac{1 \cdot 4\,186\,(300 - 363)}{300} = -879 \text{ J/grd}, \quad (2)$$

iar

$$\Delta S = MC \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot 4\,186 \ln \frac{300}{363} = -798 \text{ J/grd}. \quad (3)$$

Din relația (1), rezultă că

$$\Delta S^{(i)} = \Delta S - \frac{\Delta Q}{T} = -798 + 879 = 81 \text{ J/grd} > 0. \quad (4)$$

În cazul procesului invers,

$$\Delta S^{(e)} = \frac{MC\Delta T}{T} = \frac{1 \cdot 4\,186 \cdot 63}{300} = 879 \text{ J/grd}, \quad (5)$$

iar

$$\Delta S = MC \ln \frac{T_2'}{T_1'} = 1 \cdot 4\,186 \ln \frac{363}{300} = 798 \text{ J/grd}, \quad (6)$$

de unde

$$\Delta S^{(i)} = \Delta S - \Delta S^{(e)} = 798 - 879 = -81 \text{ J/grd} < 0, \quad (7)$$

rezultat în contradicție cu principiul al II-lea al termodinamicii. Din acest motiv, acest proces nu se poate realiza. Același rezultat se putea obține și pe baza principiului lui Clausius, căldura nu poate trece spontan de la un corp rece la un corp cald fără nici o acțiune exterioară.

4.3.9. *a*) $\Delta S = \int_{T_1}^{T} \frac{dQ}{T} + \int_{T_2}^{T} \frac{dQ}{T}$ (1)

sau

$$\Delta S = MC \ln \frac{T}{T_1} + MC \ln \frac{T}{T_2}, \quad (2)$$

în care $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ este temperatura de echilibru a amestecului.

Scanned with OKEN Scanner

Relația (2) mai poate fi scrisă sub forma:

$$\Delta S = MC \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} > 0, \tag{3}$$

deoarece $(T_1 + T_2)^2 > 4\,T_1T_2$, $M,\ C > 0$.

b) Conform relației (4.10), în cazul în care volumul este constant

$$\Delta S = MC_V \ln \frac{p}{p_1} + MC_V \ln \frac{p}{p_2}, \tag{4}$$

în care $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$ este presiunea finală, la echilibru. Relația (4) mai poate fi scrisă sub forma

$$\Delta S = MC_V \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4\,p_1p_2} > 0, \tag{5}$$

deoarece

$$(p_1 + p_2)^2 > 4\,p_1p_2 \text{ și } M,\ C_V > 0.$$

4.3.10. În transformarea *1—2—3*, cantitatea de căldură Q_1 este formată din:

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{23}, \tag{1}$$

în care

$$Q_{12} = \nu C_V (T_2 - T_1) + p_1 (V_2 - V_1), \tag{2}$$

$$Q_{23} = \nu C_V (T_3 - T_2). \tag{3}$$

Introducînd relațiile (2) și (3) în relația (1) obținem

$$Q_1 = \nu C_V (T_2 - T_1) + p_1(V_2 - V_1) + \nu C_V (T_3 - T_2). \tag{4}$$

În transformarea *1—4—3*, cantitatea de căldură Q_2 este egală cu

$$Q_2 = Q_{14} + Q_{43} = \nu C_V (T_4 - T_1) + \nu C_V (T_3 - T_4) + p_2 (V_2 - V_1). \tag{5}$$

Ținînd seama că

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_4} \text{ și } \frac{p_1}{p_3} = \frac{T_2}{T_3}, \tag{6}$$

relația (5) mai poate fi scrisă sub forma:

$$Q_2 = \nu C_V (T_3 - T_2)\frac{T_4}{T_3} + \nu C_V (T_2 - T_1)\frac{T_3}{T_2} + p_1 (V_2 - V_1)\frac{T_3}{T_2}. \tag{7}$$

Deoarece $T_2 > T_3$ și $T_3 > T_4$, comparînd relațiile (7) și (4) rezultă că

$$Q_1 > Q_2, \tag{8}$$

ceea ce trebuia demonstrat.

Scanned with OKEN Scanner

Variația de entropie în transformarea *1—2—3* este

$$\Delta S_1 = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_p \, dT}{T} + \int_{T_2}^{T_3} \frac{\nu C_V \, dT}{T}$$

sau

$$\Delta S_1 = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu C_V \ln \frac{T_3}{T_2}. \quad (9)$$

În transformarea *1—4—3*, variația de entropie este egală cu

$$\Delta S_2 = \Delta S_{14} + \Delta S_{43} = \nu C_V \ln \frac{T_3}{T_2} + \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (10)$$

Comparînd relația (9) cu relația (10), rezultă că $\Delta S_1 = \Delta S_2$, rezultat ce era de așteptat, deoarece $\oint dS = 0$, entropia fiind o funcție de stare.

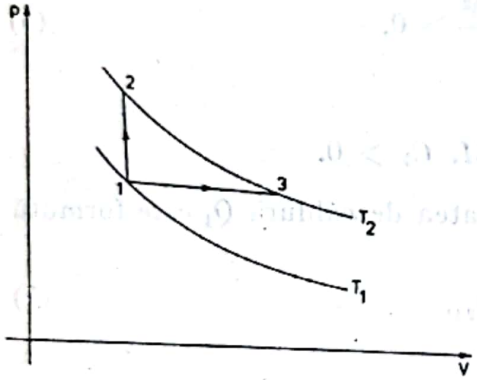


Fig. 4.3.11R

4.3.11. Variația de entropie la încălzirea izobară, pe ramura *1—3* (v. fig. 4.3.11R) este

$$(\Delta S)_p = \int_{T_1}^{T_3} \frac{\nu C_p \, dT}{T} = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1} > 0, \quad (1)$$

deoarece $T_2 > T_1$ și $\nu, C_p > 0$.

La încălzirea izocoră, pe ramura *1—2*, variația de entropie este

$$(\Delta S)_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_V \, dT}{T} = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} > 0. \quad (2)$$

Împărțind cele două relații, rezultă că

$$\frac{(\Delta S)_p}{(\Delta S)_V} = \gamma. \quad (3)$$

4.3.12. În starea inițială, entropia este dată de expresia (v. relația 4.13) :

$$S_i = \nu(C_V \ln T + R \ln V_1 + S_{01}), \quad (1)$$

iar în starea finală

$$S_f = \nu (C_V \ln T + R \ln V_2 + S_{02}). \quad (2)$$

Variația de entropie,

$$\Delta S = S_f - S_i = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \quad (3)$$

deoarece $V_2 > V_1$. În acest proces, entropia crește, cu toate că $\Delta Q = 0$, $L = 0$, deci și $\Delta U = 0$.

4.3.13. Înainte de difuzie,

$$S_i = \nu_1 (C_{V_1} \ln T + R \ln V_1 + S_{01}) + \nu_2 (C_{V_2} \ln T + R \ln V_2 + S_{02}), \quad (1)$$

iar după difuzie, volumul celor doi componenți fiind $V_1 + V_2$,

$$S_f = \nu_1 [C_{V_1} \ln T + R \ln (V_1 + V_2) + S_{01}] + \\ + \nu_2 [C_{V_2} \ln T + R \ln (V_1 + V_2) + S_{02}]. \quad (2)$$

Variația de entropie în urma procesului de difuzie,

$$\Delta S = S_f - S_i = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (3)$$

Din ecuația de stare a gazelor rezultă $\nu_1 = 10^{-3}$ kmol și $\nu_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ kmol, iar în final, din relația (3),

$$\Delta S = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \ln \frac{24{,}93}{8{,}31} + 2 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \ln \frac{24{,}93}{16{,}62} = 15{,}86 \text{ J/grd}. \quad (4)$$

4.4. ENTROPIA CA FUNCȚIE DE STARE

4.4.1. Ecuația fundamentală a termodinamicii

$$dU = T\,dS - p\,dV, \quad (1)$$

ținînd seama că entropia este funcție de stare, se mai poate scrie sub forma

$$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right] dV. \quad (2)$$

Deoarece și energia internă este o funcție de stare, trebuie să fie satisfăcută egalitatea

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right], \quad (3)$$

de undă rezultă identitatea

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (4)$$

deosebit de importantă în termodinamică.

Din relația (1) rezultă prin derivare că

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (5)$$

ținînd seama și de relația (4),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (6)$$

ceea ce trebuia demonstrat.

4.4.2. Scriind variația de entropie în variabile (T, p), ținînd seama că și $p = p(T, V)$, rezultă că

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV\right] = \\ = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] dT + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right] dV. \quad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, în variabile $(T,\ V)$,

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V. \tag{2}$$

Identificînd coeficienţii lui $\mathrm{d}T$ şi $\mathrm{d}V$ din relaţiile (1) şi (2), obţinem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{4}$$

În mod analog, în variabile $(V,\ p)$, cu $V = V(T,\ p)$, obţinem

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\right] + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p =$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] \mathrm{d}p, \tag{5}$$

iar în variabile $(T,\ p)$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p. \tag{6}$$

Identificînd coeficienţii lui $\mathrm{d}T$ şi $\mathrm{d}p$ din relaţiile (5) şi (6), obţinem

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

4.4.3.

$$C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right], \tag{1}$$

dar

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2}$$

(v. problema 4.4.2) sau

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3}$$

[v. problema 4.4.1, relaţia (4)].

Introducînd relaţia (3) în relaţia (1), obţinem

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{4}$$

sau

$$C_p - C_V = T\beta p V\alpha = T\left(\frac{\alpha^2 V}{\varkappa}\right). \tag{5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$, prin derivare rezultă expresia

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \tag{6}$$

În mod analog, derivînd egalitatea $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, obținem

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \tag{7}$$

4.4.4. Relația $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ poate fi scrisă sub formă de jacobian

$$\frac{[T, S]}{[V, S]} = -\frac{[p, V]}{[S, V]}, \tag{1}$$

de unde rezultă egalitatea

$$[T,\ S] = [p,\ V], \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{[S, p]}{[V, p]} = \frac{[S, p]}{[S, T]} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S, \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{[S, T]}{[V, T]} = \frac{[V, p]}{[V, T]} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{[S, T]}{[p, T]} = \frac{[V, p]}{[p, T]} = -\frac{[V, p]}{[T, p]} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{5}$$

4.4.5. Derivatele parțiale pot fi calculate fie direct,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T}\cdot\frac{p}{R} = \frac{C_p}{V}, \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T}\cdot\frac{V}{R} = \frac{C_V}{p}, \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\frac{p}{C_V}, \tag{4}$$

fie cu ajutorul jacobienilor

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{[S, p]}{[V, p]} = \frac{[S, p]}{[T, p]}\cdot\frac{[T, p]}{[V, p]} = \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{R}, \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{[S, V]}{[p, V]} = \frac{[S, V]}{[T, V]}\cdot\frac{[T, V]}{[p, V]} = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{p}, \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{[S, p]}{[T, p]} = \frac{C_p}{T}, \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{[T, S]}{[V, S]} = \frac{[p, V]}{[V, S]} = \frac{[p, V]}{[V, T]}\cdot\frac{[V, T]}{[V, S]} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\cdot\frac{T}{C_V} = -\frac{p}{C_V}. \tag{8}$$

Scanned with OKEN Scanner

4.5.1. Presupunem că acest lucru ar fi posibil, izoterma *1-2-3-4-5* ar intersecta de două ori adiabata *6-2-8-4-7*, în punctele *2* și *4* (fig. 4.5.1R). Lucrul mecanic este diferit de zero, deoarece aria cuprinsă între curbe este diferită de zero. În punctele *2* și *4*, $S_2 = S_4$, deoarece se află pe aceeași adiabată. Deci și $\Delta Q = 0$. În procesul *2-3-4-8*, $L = \Delta Q = 0$, ceea ce contrazice prima afirmație, $L \neq 0$. Deci o izotermă nu poate intersecta de două ori o adiabată. Această constatare mai poartă numele de *principiul inaccesibilității adiabatei*; pentru sistemele aflate în echilibru, stările care pot fi atinse de sistem pe cale izotermă nu pot fi atinse și pe cale adiabatică.

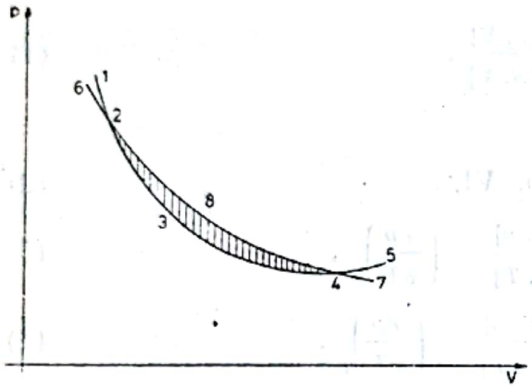


Fig. 4.5.1R

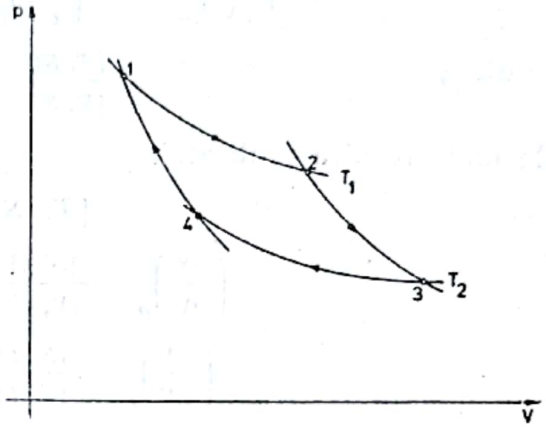


Fig. 4.5.2R

4.5.2. Considerăm un ciclu Carnot (fig. 4.5.2R), format din două izoterme $T_1 > 277$ K și $T_2 = 277$ K, și din adiabatele *2-3*, *4-1*. Cum $\oint dS = 0$, rezultă că

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0. \tag{1}$$

Dar pe adiabate

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0 \tag{2}$$

iar

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1} > 0. \tag{3}$$

Primul principiu al termodinamicii mai poate fi scris sub forma:

$$dQ = \nu C_V \, dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

sau

$$dQ = \nu C_V \, dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \tag{4}$$

deoarece $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ (v. problema 4.4.1).

Relația (4), scrisă în funcție de coeficienții de dilatare, ia forma:

$$dQ = \nu C_V \, dT + T\frac{\alpha}{\varkappa} dV. \tag{5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din relația (5) rezultă că pe porțiunea *3-4*, $dQ_{34} = 0$, deoarece transformarea este izotermă ($dT = 0$), iar $\alpha = 0$, pentru apa la 4°C. Deci și

$$\Delta S_{34} = 0. \tag{6}$$

Introducînd relațiile (2) și (6) în relația (1) obținem $\Delta S_{12} = 0$, ceea ce contrazice relația (3), în care $\Delta S_{12} > 0$. Deci temperatura de 4°C este inaccesibilă pentru încălzirea sau răcirea apei pe cale adiabatică.

4.5.3. Alegem o anumită transformare de fază, de exemplu, trecerea unui lichid în vapori. Sistemul termodinamic este lichidul în echilibru cu vaporii săi saturați. Cu acest sistem parcurgem un ciclu Carnot (fig. 4.5.3R). Pe porțiunea *1-2*, sistemul se destinde izoterm și primește cantitatea de căldură $Q_1 = \lambda$, în care λ este căldura latentă specifică. În această transformare, o unitate de masă de lichid trece în vapori. Pe porțiunea *2-3*, sistemul se destinde adiabatic, presiunea și temperatura scăzînd cu dp, respectiv cu dT. Pe porțiunea *3-4*, sistemul cedează cantitatea de căldură Q_2, ca în final, pe porțiunea *4-1*, sistemul să revină în starea inițială. Randamentul acestui ciclu este :

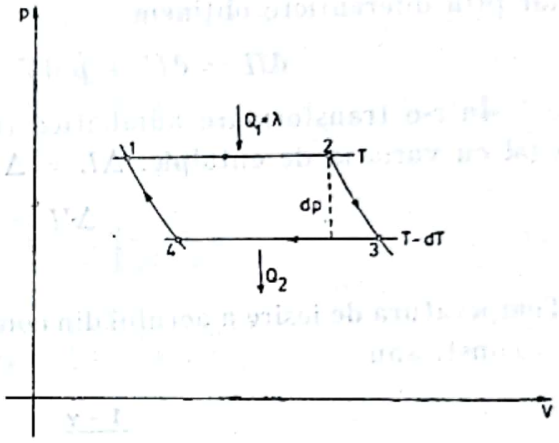


Fig. 4.5.3R

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{(v_2 - v_1)}{\lambda}\, dp, \tag{1}$$

deoarece $L = Q_1 - Q_2 = (v_2 - v_1)\, dp$, în care v_1 și v_2 sînt volumele specifice al lichidului și al vaporilor. Pe de altă parte, randamentul acestui ciclu se mai poate scrie sub forma :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}. \tag{2}$$

Egalînd cele două relații, rezultă în final :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}. \tag{3}$$

4.6. METODA POTENȚIALELOR TERMODINAMICE

4.6.1. Prin definiție

$$H = U + pV = C_V T + U_0 + RT. \tag{1}$$

Pentru ca entalpia să fie potențial termodinamic trebuie să fie exprimată în variabile (S, p). Din această cauză trebuie să exprimăm temperatura în funcție de entropie,

$$S = S(p, T) = C_p \ln T - R \ln p + S_0, \tag{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde

$$T = p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \cdot e^{\frac{S-S_0}{C_p}}. \tag{3}$$

Introducînd relaţia (3) în relaţia (1), obţinem:

$$H = C_p\, p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\, e^{\frac{S-S_0}{C_p}} + U_0. \tag{4}$$

4.6.2. Prin definiţie

$$H = U + pV, \tag{1}$$

iar prin diferenţiere obţinem

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp = dQ + V\,dp. \tag{2}$$

Într-o transformare adiabatică ($dQ = 0$), lucrul mecanic consumat este egal cu variaţia de entalpie, $\Delta L = \Delta H$, în care

$$\Delta H = \nu C_p\, \Delta T. \tag{3}$$

Temperatura de ieşire a aerului din compresor se determină din ecuaţia $Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const.}$ sau

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 300 \left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{-0{,}4}{1{,}4}} = 579{,}2\ \text{K}, \tag{4}$$

iar $\Delta T = T_2 - T_1 = 279{,}2$ K. Introducînd datele numerice în relaţia (3), obţinem

$$\Delta H = \frac{2}{28{,}9} \cdot \frac{7}{2}\, 8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 279{,}2 = 562 \cdot 10^3\ \text{J}, \tag{5}$$

iar puterea

$$P = \frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{561{,}97 \cdot 10^3}{60} = 9{,}4\ \text{kW}. \tag{6}$$

4.6.3. Deoarece $H = U + pV$, prin diferenţiere rezultă că

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp \tag{1}$$

sau

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p =$$

$$= C_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]. \tag{2}$$

deoarece

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din relația (1), ținînd seama și de relația (2), rezultă :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] + V, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V. \quad (4)$$

Pentru un mol de gaz ideal obținem

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V = C_p \frac{V}{R}. \quad (5)$$

4.6.4. Din relația

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p \quad (1)$$

rezultă :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \quad (3)$$

și

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (4)$$

Pentru un mol de gaz ideal, relațiile (2), (3) și (4) devin

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = C_p \frac{p}{R}, \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p. \quad (5)$$

4.6.5. Deoarece prin definiție $F = U - TS$, prin diferențiere rezultă

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \quad (1)$$

de unde

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -S - \nu R, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = V, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_V = -S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{SV}{\nu R}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_p = -S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{Sp}{\nu R} - p. \quad (5)$$

4.6.6. Deoarece $G = H - TS$, prin diferențiere obținem

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p, \quad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

iar prin derivări succesive,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_p = -S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{Sp}{\nu R}, \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_V = -S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V = -\frac{SV}{\nu R} + V, \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -p, \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -S + \nu R. \tag{5}$$

4.6.7.

$$\mathrm{d}U = \nu C_V \,\mathrm{d}T = \nu (a - bT)\,\mathrm{d}T, \tag{1}$$

iar prin integrare

$$U = \nu a T - \frac{\nu b T^2}{2} + U_0, \tag{2}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{\nu C_V \,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}V}{T} = \frac{\nu(a - bT)\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}V}{T} \tag{3}$$

sau

$$S = \nu a \ln T - \nu bT + \nu R \ln V + S_0. \tag{4}$$

Cum $F = U - TS$, introducînd în această relație expresiile (2) și (4), obținem

$$F = \nu aT + \frac{\nu bT^2}{2} - \nu aT \ln T - \nu RT \ln V + F_0, \tag{5}$$

în care $F_0 = U_0 - TS_0$.

Potențialul lui Gibbs este egal cu

$$G = F + pV = \nu aT + \frac{\nu bT^2}{2} - \nu aT \ln T - \nu RT(\ln V - 1) + F_0, \tag{6}$$

iar entalpia

$$H = U + pV = \nu aT - \frac{\nu bT^2}{2} + \nu RT + U_0. \tag{7}$$

4.6.8. Variația energiei libere este egală cu

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) \tag{1}$$

sau

$$\Delta F = C_V(T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1)\ln V - C_V(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1)S_0 \tag{2}$$

iar cu datele problemei

$$\Delta F = (-238{,}6 \cdot 10^4 - 50S_0)\ \mathrm{J/kmol}. \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

Variația potențialului lui Gibbs

$$\Delta G = \Delta F + \Delta (pV) = \Delta F + V (p_2 - p_1) = \\ = (-197{,}05 \cdot 10^4 - 50 S_0) \text{J/kmol}. \quad (4)$$

4.6.9.

$$\mathrm{d}Q = \nu C_V \, \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \mathrm{d}V. \quad (1)$$

Energia internă ca potențial termodinamic este funcție de (S, V), deci

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \quad (2)$$

sau

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T - p, \quad (3)$$

(v. tabelul 4.1).

Introducînd relația (3) în expresia (1), obținem

$$\mathrm{d}Q = \nu C_V \, \mathrm{d}T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V = \nu C_V \, \mathrm{d}T + T \frac{\alpha}{\chi} \mathrm{d}V, \quad (4)$$

(v. problema 4.5.2).

Pentru o transformare adiabatică ($\mathrm{d}Q = 0$), relația (4) ia forma

$$\mathrm{d}T = -T \frac{\alpha}{\varkappa \nu C_V} \mathrm{d}V. \quad (5)$$

Dacă apa se comprimă, $\mathrm{d}V < 0$. Cum $\alpha < 0$ în intervalul 0°C—4°C rezultă din relația (5) că $\mathrm{d}T < 0$, deoarece T, $\varkappa$, C_V și ν sînt mărimi pozitive. Deci, în intervalul 0°C—4°C, apa prin comprimare adiabatică se va răci.

4.6.10. Variația energiei libere în funcție de elongația resortului se poate scrie astfel,

$$\mathrm{d}F = -S \, \mathrm{d}T - \mathcal{F} \, \mathrm{d}x, \quad (1)$$

în care $\mathcal{F}$ este tensiunea. Din relația (1) rezultă că

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = \mathcal{F} = k(T)x, \quad (2)$$

iar prin integrare

$$F(T, x) = F(T, 0) + \frac{1}{2} k(T) x^2. \quad (3)$$

Entropia

$$S(T, x) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\mathcal{F}} = -\left[\frac{\partial F}{\partial T}(T, 0)\right]_{\mathcal{F}} - \frac{1}{2}\left[\frac{\partial k(T)}{\partial T}\right]_{\mathcal{F}} x^2 = \\ = -S(T, 0) - \frac{1}{2}\left[\frac{\partial k(T)}{\partial T}\right]_{\mathcal{F}} x^2. \quad (4)$$

Scanned with OKEN Scanner

Energia internă, ținînd seama de relațiile (3) și (4),

$$U(T,\ x) = F + TS = U\ (T,0) + \frac{1}{2}\left\{k(T) - T\left[\frac{\partial k(T)}{\partial T}\right]_{\mathcal{F}}\right\} x^2. \qquad (5)$$

Energia mecanică a unui resort elastic este egală cu $\frac{kx^2}{2}$.

Dacă comparăm această expresie cu relațiile (3) și (5) rezultă că energia mecanică a resortului este egală fie cu energia liberă, în cazul unei transformări izoterme, fie cu energia internă, în cazul transformărilor adiabate.

4.6.11. Potențialul chimic, prin definiție, este egal cu

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,\ p} \qquad (1)$$

iar potențialul lui Gibbs, pentru un mol de gaz perfect,

$$G = F + pV = C_p T\ (1 - \ln T) + RT \ln p + F_0. \qquad (2)$$

Dar potențialul chimic este egal cu potențialul lui Gibbs pentru un mol de gaz perfect, deci

$$\mu = \mu_0\ (T) + RT \ln p, \qquad (3)$$

în care

$$\mu_0(T) = C_p T\ (1 - \ln T) + F_0. \qquad (4)$$

4.6.12. Înainte de amestec, în stare inițială

$$G_i = \nu_1 \mu_1\ (p,\ T) + \nu_2\ \mu_2\ (p,\ T). \qquad (1)$$

În stare finală

$$G_f = \nu_1\ \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_1 \mu_1(p,\ T) + \nu_1 RT \ln x_1 + \nu_2 \mu_2(p,\ T) + \nu_2\ RT \ln x_2$$

(v. relația 4.16)

$$\Delta G = G_f - G_i = \nu_1 RT \ln x_1 + \nu_2 RT \ln x_2 =$$

$$= \nu_1\ RT \ln \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} + \nu_2\ RT \ln \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \qquad (3)$$

sau

$$\Delta G = RT \ln \frac{\nu_1^{\nu_1}\ \nu_2^{\nu_2}}{(\nu_1 + \nu_2)^{\nu_1 + \nu_2}}. \qquad (4)$$

În cazul particular ales, $\nu_1 = \nu_2 = 1$; relația (4) ia forma

$$\Delta G = RT \ln \frac{1}{2^2} = -\ 2\ RT \ln 2. \qquad (5)$$

Variația de entropie este

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = 2\ R \ln 2 > 0, \qquad (6)$$

Scanned with OKEN Scanner

deci în acest proces, entropia crește. Dacă însă gazele ar fi identice, atunci $\Delta S = 0$, deoarece amestecul a două gaze identice nu reprezintă un proces termodinamic. Acest lucru nu rezultă direct din relația (4) și duce la „paradoxul lui Gibbs". În realitate, pentru gaze identice nu mai este valabilă relația (2).

4.6.13. Din egalitatea

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \tag{1}$$

prin integrare se obține

$$S = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} \mathrm{d}T' + C_1(V, N), \tag{2}$$

în care $C_1(V, N)$ este constanta de integrare. Cum $C_V = N f(T)$, relația (2) ia forma

$$S = N \int_0^T \frac{f(T')}{T'} \mathrm{d}T' + C_1(V, N)$$

sau forma echivalentă

$$S = N \int_0^{T'} \frac{f(T'')}{T''} \mathrm{d}T'' + C_1(V, N). \tag{3}$$

Din identitatea $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, prin integrare, rezultă energia liberă funcție de entropie,

$$F = -\int_0^T S(T')\mathrm{d}T' + C_2(V, N), \tag{4}$$

în care $C_2(V, N)$ este o nouă constantă de integrare. Introducînd relația (3) în relația (4) obținem

$$F = -N \int_0^T \mathrm{d}T' \int_0^{T'} \frac{f(T'')}{T''} \mathrm{d}T'' - TC_1(V, N) + C_2(V, N). \tag{5}$$

Integrînd primul termen din relația (5) prin părți, cu $u = \int_0^{T'} \frac{f(T'')\,\mathrm{d}T''}{T''}$ și $\mathrm{d}v = \int_0^T \mathrm{d}T'$, trecînd de la notația cu secund la notația cu prim, obținem

$$F = NT \int_0^T \frac{f(T')\mathrm{d}T'}{T'} - N \int_0^T f(T')\mathrm{d}T' - TC_1(V, N) + C_2(V, N). \tag{6}$$

Energia internă, $U = F + TS$, ținînd seama de relațiile (3) și (6) ia forma

$$U = -N \int_0^T F(T')\mathrm{d}T' + C_2(V, N). \tag{7}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a determina cele două constante de integrare, C_1 și C_2, avem nevoie de două condiții suplimentare. Prima condiție o alegem ecuația de stare, $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V}$. Derivînd în raport cu volumul relația (6), obținem :

$$T\left[\frac{\partial C_1(N, V)}{\partial V}\right] - \frac{\partial C_2(V, N)}{\partial V} = \frac{NkT}{V}, \tag{8}$$

de unde rezultă, prin identificare,

$$\frac{\partial C_1}{\partial V} = \frac{Nk}{V}, \quad \frac{\partial C_2}{\partial V} = 0. \tag{9}$$

Integrînd relațiile (9) obținem :

$$C_1 = Nk \ln V + NC_3(N), \tag{10}$$

$$C_2 = C_4(N), \tag{11}$$

în care C_3 și C_4 sînt alte două constante de integrare, care depind numai de numărul de particule.

A doua condiție o alegem $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$, de unde rezultă,

$$\mu = -\int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{f(T'')}{T''} dT'' - kT \ln V - kT \frac{\partial C_3}{\partial N} - \frac{\partial C_4}{\partial N}. \tag{12}$$

Deoarece potențialul chimic depinde de concentrație (v. relația 4.16), deci de $\frac{V}{N}$, rezultă prin identificare ecuațiile :

$$\frac{\partial C_3}{\partial N} = -\ln N + C_{01}, \tag{13}$$

$$\frac{\partial C_4}{\partial N} = 0, \tag{14}$$

de unde, prin integrare,

$$C_3 = -N \ln N + N + N C_{01}, \tag{15}$$

$$C_4 = N C_{02}, \tag{16}$$

în care C_{01} și C_{02} sînt două constante de integrare. Ținînd seama de relațiile (10), (11), (15) și (16), obținem în final

$$F = -N\int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{f(T'')}{T''} dT'' - NkT \ln \frac{V}{N} - NkT - NkT\, C_{01} + NC_{02}, \tag{17}$$

$$U = -N\int_0^T f(T')\, dT' + NC_{02}, \tag{18}$$

$$S = N\int_0^T \frac{f(T')}{T'} dT' + Nk \ln \frac{V}{N} + Nk + NkC_{01}, \tag{19}$$

$$\mu = -\int_0^T dT' \int_0^{T'} \frac{f(T'')}{T''} dT'' - kT \ln \frac{V}{N} - kTC_{01} + C_{02}. \tag{20}$$

Ținînd seama că $G = \mu + pV - TS$, se verifică ușor identitatea $G = N\mu$.

CAPITOLUL 5

GAZUL IDEAL ÎN ECHILIBRU

5.1. STRUCTURA DISCONTINUĂ A SUBSTANȚEI

5.1.1. $pV = NkT$, $t = \frac{N}{N_1} = \frac{1}{N_1}\frac{pV}{kT}$, apreciind volumul becului la $V \sim$ $\sim 100\ \mathrm{cm}^3$,

$$t \sim \frac{1}{10^6\ \mathrm{s}^{-1}}\ \frac{10^5(\mathrm{N/m^2})\cdot 10^{-4}\ \mathrm{m}^3}{1{,}38\cdot 10^{-23}\ (\mathrm{J/K})\cdot 300\ \mathrm{K}} \approx 2{,}4\cdot 10^{15}\ \mathrm{s} \sim 67\cdot 10^6\ \mathrm{ani}.$$

5.1.2. Apreciind că apa se evaporă în $t \sim 10$ zile și că în pahar sînt $m \sim 100$ g apă, avem:

$$N = \frac{m}{\mu}N_A,\quad N_1 = \frac{N}{t} \sim \frac{0{,}1\ \mathrm{kg}}{10\cdot 86\,400\ \mathrm{s}\cdot 18\ \mathrm{kg/kmol}}\ 6\cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol}^{-1} \sim 4\cdot 10^{18}\ \mathrm{molec./s}.$$

5.1.3. Volumul care revine unei molecule: $V/N = 1/n = kT/p$, de unde distanța medie dintre molecule:

$$a = \sqrt[3]{\frac{kT}{p}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}38\cdot 10^{-23}(\mathrm{J/K})\cdot 273\ \mathrm{K}}{1{,}013\cdot 10^5\ \mathrm{N/m^2}}} = \sqrt[3]{37{,}2\cdot 10^{-27}\ \mathrm{m}^3} = 3{,}3\cdot 10^{-9}\ \mathrm{m},$$

de zece ori mai mare decît diametrul unei molecule obișnuite.

5.1.4. Fiecare ion participă la opt celule învecinate, deci unei celule îi revine o jumătate de moleculă NaCl sau un kilomol de NaCl va conține $2N_A$ celule. Volumul unui kilomol este μ/ρ și al unei celule $\mu/2\rho N_A$, de unde distanța cerută:

$$a = \sqrt[3]{\frac{\mu}{2\rho N_A}} = \sqrt[3]{\frac{58{,}5\ \mathrm{kg/kmol}}{2\cdot 2{,}2\cdot 10^3\ (\mathrm{kg/m^3})\cdot 6\cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol}^{-1}}} = \sqrt[3]{22{,}1\cdot 10^{-30}\ \mathrm{m}^3} = 2{,}8\cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}.$$

5.1.5. Mișcarea haotică a moleculelor persistă și în condițiile de imponderabilitate.

5.2. ENERGIA INTERNĂ

5.2.1. $E_{tr} = N\frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}\cdot 500\cdot 10^3\ \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m^2}}\cdot 2{,}00\cdot 10^{-3}\ \mathrm{m}^3 = 1{,}5\ \mathrm{kJ}.$

Scanned with OKEN Scanner

5.2.2. $E_{rot} = N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} kT = pV = \nu RT =$

$$= 2{,}0 \text{ kmol} \cdot 8{,}3 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K} = 5{,}0 \text{ MJ}.$$

5.2.3. $E_{rot} = N \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} RT,$

$$E_{rot} = \frac{3}{2} \frac{1{,}00 \text{ kg}}{18 \text{ kg/kmol}} \cdot 8{,}3 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 400 \text{ K} = 278 \text{ kJ}.$$

5.2.4. $E_c = N \frac{i}{2} kT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT = \frac{4{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{28 \text{ kg/kmol}} \frac{5}{2} 8{,}3 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 280 \text{ K} =$

$= 0{,}83 \text{ kJ},$

din care 60% reprezintă energia de translație și 40% energia de rotație.

5.2.5. Conform formulei (5.5) avem :

$$U = \frac{i}{2} pV = \frac{i}{2} p \frac{m}{\rho} = \frac{5}{2} \cdot 4{,}00 \cdot 10^6 \cdot 10^{-1} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \frac{10{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{2{,}00 \text{ kg/m}^3} =$$

$$= 5{,}00 \text{ kJ} = 1{,}20 \text{ kcal}$$

(un gaz biatomic la temperaturi obișnuite are 5 grade de libertate). Am folosit relațiile dintre unități :

1 bar $= 10^6$ barie, 1 barie $= 1$ dyn/cm$^2 = 0{,}1$ N/m^2,
1 dyn $= 10^5$ N, 1 bar $= 10^5$ N/m$^2 = 100$ kN/m^2,
1 J $\cong 0{,}24$ cal, 1 cal $\cong 4{,}18$ J.

5.3. DISOCIAȚIA MOLECULELOR

5.3.1. Din numărul „inițial" de molecule $\frac{m}{\mu} N_A$ rămîn $(1 - \alpha) \frac{m}{\mu} N_A$ molecule nedisociate, celelalte dînd $2\alpha \frac{m}{\mu} N_A$ atomi, deci numărul total de particule (molecule și atomi) :

$$N = (1 - \alpha) \frac{m}{\mu} N_A + 2\alpha \frac{m}{\mu} N_A = (1 + \alpha) \frac{m}{\mu} N_A =$$

$$= (1 + 0{,}60) \frac{2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{32 \text{ kg/kmol}} 6{,}0 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1} = 6{,}0 \cdot 10^{22}.$$

5.3.2. $$\frac{(1 - \alpha) \frac{5}{2} kT + 2\alpha \frac{3}{2} kT}{1 + \alpha} = \frac{5 + \alpha}{1 + \alpha} \frac{1}{2} kT.$$

5.3.3. $E_c = (1 - \alpha) \frac{m}{\mu} N_A \frac{5}{2} kT + 2\alpha \frac{m}{\mu} N_A \frac{3}{2} kT = \frac{5 + \alpha}{2} \frac{m}{\mu} RT =$

$$= \frac{5 + 0{,}40}{2} \frac{6{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{32 \text{ kg/kmol}} 8{,}3 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} 10^3 \text{ K} = 4{,}5 \text{ kJ}.$$

Scanned with OKEN Scanner

5.3.4. 1) Gradul de disociere α este raportul dintre numărul de molecule disociate și numărul inițial de molecule sau dintre masa de gaz disociată și masa totală. Inițial avem:

$$\nu_0 = \frac{m}{\mu}, \qquad N_0 = N_A \frac{m}{\mu}. \tag{1}$$

Prin disociere se formează un amestec de gaz monoatomic I și de gaz biatomic I_2 ($\mu = 2A$):

$$m_1 = \alpha m, \quad m_2 = (1 - \alpha)m,$$

$$\nu_1 = \frac{\alpha m}{A} = 2\alpha \frac{m}{\mu}, \quad \nu_2 = (1 - \alpha)\frac{m}{\mu}, \quad \nu = (1 + \alpha)\nu_0, \tag{2}$$

$$N_1 = 2\alpha N_0, \quad N_2 = (1 - \alpha)N_0, \quad N = (1 + \alpha)N_0,$$

astfel încît legea generală a gazelor dă:

$$pV = NkT = \nu RT = (1 + \alpha)\frac{m}{\mu} RT, \quad \alpha = \frac{pV\mu}{RTm} - 1 =$$

$$= \frac{83{,}1 \cdot 10^3 \text{ (N/m}^2) \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 254 \text{ kg/kmol}}{8{,}31 \cdot 10^3 \text{ (J/kmol·K)} \cdot 10^3 \text{ K} \cdot 2{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} - 1 = 1{,}27 - 1 = 27\%. \tag{3}$$

2) $$n = \frac{p}{kT} = N_A \frac{p}{RT} = \frac{N_A}{V}(1 + \alpha)\frac{m}{\mu} =$$

$$= 6{,}022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1} \frac{83{,}1 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2}{8{,}31 \cdot 10^3 \text{(J/kmol·K)} \cdot 10^3 \text{ K}} = 6{,}0 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}. \tag{4}$$

3) În absența disocierii:

$$p_0 V = \frac{m}{\mu} RT = N_0 kT, \tag{5}$$

astfel încît ținînd seama de (3) rezultă:

$$\frac{p}{p_0} = 1 + \alpha = \frac{pV\mu}{RTm} = 1{,}27. \tag{6}$$

5.3.5. $$Q = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT, \quad T = \frac{2Q}{3R} = \frac{2 \cdot 4{,}19 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}}{3 \cdot 8{,}3 \cdot 10^3 \text{ J/kmol·K}} = 33{,}7 \cdot 10^3 \text{ K}.$$

5.4. CĂLDURI SPECIFICE

5.4.1. Conform lui (5.7): $$c_p - c_V = \frac{R}{\mu}, \quad c_V = \frac{i}{2}\frac{R}{\mu} = \frac{i}{2}(c_p - c_V) =$$

$$= \frac{5}{2} \cdot 260 \text{ J/kg·K} = 650 \text{ J/kg·K},$$

$$c_p = 910 \text{ J/kg·K}, \quad \mu = \frac{R}{c_p - c_V} = \frac{8\,314 \text{ J/kmol·K}}{260 \text{ J/kg·K}} = 32 \text{ kg/kmol}.$$

Scanned with OKEN Scanner

5.4.2. Folosim (5.7) :

$$c_V = \frac{i}{2}\,\frac{R}{\mu},\quad \mu = \rho_0 V_{m0}, \tag{1}$$

unde V_{m0} este volumul molar al gazelor în condiții normale (0°C și 1 atm = = 760 torr = 101 325 N/m²) :

$$V_{m0} = 22{,}414\ \text{m}^3/\text{kmol} = 22{,}414\ \text{l/mol}, \tag{2}$$

$$c_V = \frac{i}{2}\,\frac{R}{\rho_0 V_{m0}} = \frac{5}{2}\cdot\frac{8{,}31\cdot10^3\ \text{J/kmol·K}}{1{,}43\ (\text{kg/m}^3)\cdot 22{,}4\ \text{m}^3/\text{kmol}} = 648\ \text{J/kg·K} = 0{,}155\text{cal/g grd};$$

$$c_p = \frac{i+2}{2}\,\frac{R}{\rho_0 V_{m0}} = 907\ \text{J/kg·K} = 0{,}218\ \text{cal/g·grd}. \tag{4}$$

5.4.3. Conform lui (5.7) avem :

$$c_p = c_V + \frac{R}{\mu},\quad c_p = \gamma\, c_V, \tag{1}$$

de unde

$$c_V = \frac{R}{\mu(\gamma-1)} = \frac{8{,}31\cdot10^3\ \text{J/kmol·K}}{30{,}0\ (\text{kg/kmol})\ (1{,}40-1)} = 693\ \frac{\text{J}}{\text{kg·K}} = 0{,}166\ \frac{\text{cal}}{\text{g·grd}}, \tag{2}$$

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma-1}\,\frac{R}{\mu} = 970\ \text{J/kg·K} = 0{,}233\ \text{cal/g·grd}. \tag{3}$$

5.4.4. $$\gamma = \frac{c_p}{c_p - R/\mu} = \frac{1\,787}{1\,787 - 8\,314/58} = 1{,}086,$$

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{RT}{\mu p} = \frac{8\,314\ (\text{J/kmol·K})\cdot 473\ \text{K}}{58\ (\text{kg/kmol})\cdot 1{,}8\cdot10^5\ \text{N/m}^2} = 0{,}376\ \text{m}^3/\text{kg}.$$

5.4.5. Cum vaporii de apă formează un gaz triatomic (6 grade de libertate), din ecuația reacției :

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O, \tag{1}$$

$$2\ \text{kmol}\ H_2 + 1\ \text{kmol}\ O_2 = 2\ \text{kmol}\ \ H_2O$$

rezultă

$$q_V = \left(2\cdot\frac{6}{2}\,R - 3\cdot\frac{5}{2}\,R\right) : 3\cdot\frac{5}{2}\,R = -1/5 = -20\%,$$

$$q_p = \left(2\cdot\frac{8}{2}\,R - 3\cdot\frac{7}{2}\,R\right) : 3\cdot\frac{7}{2}\,R = -\frac{5}{21} = -23{,}8\ \%,$$

capacitatea calorică scade.

5.4.6. Căldurile absorbite sînt următoarele :

$$Q_p = \nu\,\frac{i+2}{2}\,R\,\Delta_p\theta, \qquad Q_V = \nu\,\frac{i}{2}\,R\Delta_V\theta, \tag{1}$$

de unde

$$i = \frac{2}{\dfrac{Q_p}{Q_V}\,\dfrac{\Delta_V\theta}{\Delta_p\theta} - 1} = 6{,}0. \tag{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

5.4.7. Ecuația transformării adiabatice:

$$pV^{\gamma} = \text{const}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{i+2}{i}, \tag{1}$$

ne dă imediat:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}, \quad i = 2\,\frac{\lg(V_2/V_1)}{\lg(T_1/T_2)} = 2\cdot\frac{0{,}3010}{0{,}1206} = 5{,}0. \tag{2}$$

5.4.8. 1) Conform formulei (5.7):

$$Q = \nu C_p\,(T_2 - T_1) = \frac{m}{\mu}\,\frac{i+2}{2}\,R(T_2 - T_1), \tag{1}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad pV_1 = \frac{m}{\mu}\,RT_1. \tag{2}$$

de unde

$$Q = \frac{i+2}{2}\left(pV_2 - \frac{m}{\mu}\,RT_1\right) = \frac{5+2}{2}\left(100\cdot10^3\,\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\cdot2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{m}^3 - \right.$$

$$\left. - \frac{2{,}00\cdot10^{-3}\ \text{kg}}{32\ \text{kg/kmol}}\cdot8{,}31\cdot10^3\,\frac{\text{J}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\cdot320\ \text{K}\right) = 118{,}3\ \text{J} = 28{,}4\ \text{cal}. \tag{3}$$

2) Conform formulei (5.5):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{i}{2}\left(pV_2 - \frac{m}{\mu}\,RT_1\right) = \frac{5}{2}\cdot33{,}8\ \text{J} = 84{,}5\ \text{J}. \tag{4}$$

5.4.9. Căldura absorbită izobar este

$$Q = \left(\frac{m_1}{\mu_1}\,\frac{i_1+2}{2}\,R + \frac{m_2}{\mu_2}\,\frac{i_2+2}{2}\,R\right)(T_2 - T_1). \tag{1}$$

Pe de altă parte, în starea inițială avem:

$$pV_1 = (m_1/\mu_1 + m_2/\mu_2)RT_1, \tag{2}$$

astfel încît rezultă:

$$Q = pV_1\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{i_1\mu_2/\mu_1 + i_2m_2/m_1}{\mu_2/\mu_1 + m_2/m_1}\right)\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) = \tag{3}$$

$$= 100\cdot10^3\,\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\cdot1{,}00\cdot10^{-3}\ \text{m}^3\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{3\cdot2 + 5\cdot2}{2+2}\right)(2-1) = 300\ \text{J} = 72\ \text{cal}.$$

5.4.10. Energia internă a amestecului este

$$U = \sum_{l=1}^{n} N_l\,\frac{i_l}{2}\,kT = \sum_{l=1}^{n} \frac{N_l}{N_A}\,\frac{i_l}{2}\,RT, \tag{1}$$

unde N_l este numărul de molecule din amestec de tipul l, i_l — numărul gradelor de libertate ale moleculei de tip l.

Scanned with OKEN Scanner

Notînd m_l — masele gazelor parțiale (m — masa totală), ν_l —numerele parțiale de kilomoli (ν — numărul total de kilomoli), fracțiunile în greutate g_l și fracțiunile molare x_l se scriu astfel:

$$g_l = \frac{m_l}{m} = \frac{\nu_l \mu_l}{m}, \quad x_l = \frac{\nu_l}{\nu} = \frac{N_l/N_A}{N/N_A} = \frac{N_l}{N} = \frac{m_l/\mu_l}{\nu},$$

$$x_l = \frac{g_l}{\mu_l}\frac{m}{\nu}, \quad \frac{\nu}{m} = \sum_{l=1}^{n} \frac{g_l}{\mu_l}, \quad \frac{m}{\nu} = \sum_{l=1}^{n} x_l \mu_l, \tag{2}$$

deoarece $\sum_{l=1}^{n} x_l = 1$ și $\sum_{l=1}^{n} g_l = 1$.

Căldura molară C_V este prin definiție:

$$C_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{N_A}{N}\sum_{l=1}^{n} N_l \frac{i_l}{2} k = \sum_{l=1}^{n} \frac{N_l}{N}\frac{i_l}{2} R = \sum_{l=1}^{n} x_l C_{Vl}, \tag{3}$$

$$C_V = \sum_{l=1}^{n} \frac{g_l}{\mu_l} C_{Vl} : \sum_{j=1}^{n} \frac{g_j}{\mu_j}. \tag{4}$$

Căldura specifică este prin definiție:

$$c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \sum_{l=1}^{n} \frac{N_l}{mN_A}\frac{i_l}{2} R = \sum_{l=1}^{n} x_l C_{Vl} : \sum_{j=1}^{n} x_j \mu_j =$$

$$= \sum_{l=1}^{n} \nu_l C_{Vl} : \sum_{j=1}^{n} \nu_j \mu_j, \tag{5}$$

$$c_V = \sum_{l=1}^{n} \frac{g_l}{\mu_l}\frac{i_l}{2} R = \sum_{l=1}^{n} g_l c_{Vl}. \tag{6}$$

Pentru $C_p = C_V + R$ și c_p rezultă formule analoage.

5.4.11. Prin disociere se obține un amestec de gaz monoatomic și gaz biatomic. Din (5.3.4 — 2) rezultă fracțiunile în greutate și cele molare:

$$g_1 = \alpha, \quad g_2 = 1 - \alpha, \quad x_1 = \frac{2\alpha}{1+\alpha}, \quad x_2 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \tag{1}$$

astfel încît (5.4.10 — 6, 3) dau ($A = \mu/2$):

$$c_V = \alpha\frac{3}{2}\frac{R}{A} + (1-\alpha)\frac{5}{2}\frac{R}{\mu} = \frac{\alpha+5}{2}\frac{R}{\mu},$$

$$c_p = \alpha\frac{5}{2}\frac{R}{A} + (1-\alpha)\frac{7}{2}\frac{R}{\mu} = \frac{3\alpha+7}{2}\frac{R}{\mu}; \tag{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$C_V = \frac{2\alpha}{1+\alpha}\frac{3}{2}R + \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\frac{5}{2}R = \frac{\alpha+5}{2(1+\alpha)}R,$$

$$C_p = \frac{2\alpha}{1+\alpha}\frac{5}{2}R + \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\frac{7}{2}R = \frac{3\alpha+7}{2(1+\alpha)}R, \qquad (3)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{C_p}{C_V} = \frac{3\alpha+7}{\alpha+5}.$$

Gradul de disociere al oxigenului va fi după (2):

$$\alpha = \frac{2}{3}\frac{\mu}{R}c_p - \frac{7}{3} = \frac{2}{3}\frac{32\ \text{g/mol}}{2{,}0\frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{grd}}}\cdot 0{,}25\ \frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot\text{grd}} - \frac{7}{3} = 0{,}33 = 33\%.$$

5.4.12. Fiind un amestec de gaze biatomice: $i = 5$. Calculăm masa molară a amestecului:

$$\frac{m}{\mu} = \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}, \quad \mu = \frac{m_1+m_2}{m_1/\mu_1 + m_2/\mu_2} = \frac{30{,}0}{10{,}0/36 + 20{,}0/28}\ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 30{,}2\ \text{kg/kmol},$$

$$c_V = \frac{i}{2}\frac{R}{\mu} = \frac{20{,}8\ \text{kJ/kmol}\cdot\text{K}}{30{,}2\ \text{kg/kmol}} = 690\ \text{J/kg}\cdot\text{K},$$

$$c_p = \gamma c_V = 1{,}40\cdot 690\ \text{J/kg}\cdot\text{K} = 1\,000\ \text{J/kg}\cdot\text{K}.$$

5.4.13. Fracțiunile molare sînt

$$x_1 = \frac{m_1/\mu_1}{m_1/\mu_1 + m_2/\mu_2} = \frac{12{,}0/4{,}0}{12{,}0/4{,}0 + 4{,}0/2{,}0} = 0{,}60\ ;\ x_2 = 0{,}40.$$

Raportul căldurilor specifice:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{x_1C_{p1} + x_2C_{p2}}{x_1C_{V1} + x_2C_{V2}} = \frac{x_1(i_1+2) + x_2(i_2+2)}{x_1i_1 + x_2i_2} = \frac{0{,}60\cdot 5 + 0{,}40\cdot 7}{0{,}60\cdot 3 + 0{,}40\cdot 5} = 1{,}53.$$

5.4.14. După disocierea moleculelor și ionizarea completă a atomilor, vom obține din fiecare atom, Z electroni și un nucleu, astfel încît energia internă a N molecule de gaz (de masă totală $m = N\mu/N_A$) devine

$$U = 2N(Z+1)\frac{3}{2}kT, \qquad (1)$$

de unde căldura molară $C_V = \frac{3}{2}R$ și căldura specifică:

$$c_V = 3(Z+1)\frac{R}{\mu} = \frac{3(8+1)}{32\ \text{kg/kmol}}\cdot 8{,}31\cdot 10^3\ \text{J/kmol}\cdot\text{K} = 7{,}0\ \text{J/kg}\cdot\text{K}. \qquad (2)$$

5.4.15. $\Delta U = \frac{m}{\mu}\frac{i}{2}R\Delta T = \frac{mu^2}{2}$, $\Delta T = \frac{\mu u^2}{iR} =$

$$= \frac{28\ (\text{kg/kmol})\cdot 30^2\ \text{m}^2/\text{s}^2}{5\cdot 8\,314\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}} = 0{,}6\ \text{K}.$$

Scanned with OKEN Scanner

5.5. VITEZA PĂTRATICĂ MEDIE

5.5.1. $T = \dfrac{\mu u^2}{3R} = \dfrac{29\ (\text{kg/kmol})\cdot 700^2\ \text{m}^2/\text{s}^2}{3\cdot 8\,314\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}} = 570\ \text{K} \sim 300^\circ\text{C}.$

5.5.2. $T = \dfrac{\mu u^2}{3R} = \dfrac{4{,}0\ (\text{kg/kmol})\cdot 1{,}5^2\cdot 10^{14}\ \text{m}^2/\text{s}^2}{3\cdot 8\,314\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}} = 3{,}6\cdot 10^{10}\ \text{K}$ (36 miliarde de grade).

5.5.3. $p = nkT,\ v_T = \sqrt{\dfrac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\dfrac{3p}{n\mu}N_A} =$

$$= \sqrt{\frac{3\cdot 100\cdot 10^3\ (\text{N/m}^2)\cdot 6{,}0\cdot 10^{26}\ \text{kmol}^{-1}}{2{,}5\cdot 10^{25}\ \text{m}^{-3}\cdot 4{,}0\ \text{kg/kmol}}} = 1\,340\ \text{m/s}.$$

5.5.4. $U = \dfrac{m}{\mu}\dfrac{i}{2}RT,\ v_T = \sqrt{\dfrac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\dfrac{6U}{im}} = \sqrt{\dfrac{6\cdot 1{,}60\cdot 10^3\ \text{J}}{6\cdot 10{,}0\cdot 10^{-3}\ \text{kg}}} = 400\ \text{m/s}.$

5.5.5. Din $pV = \dfrac{m}{\mu}RT$ rezultă

$$\rho = \frac{p\mu}{RT}, \qquad (1)$$

astfel încît

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{p}{\rho}} = 1{,}41\sqrt{\frac{1{,}00\cdot 10^5\text{N/m}^2}{0{,}100\ \text{kg/m}^3}} = 1{,}41\cdot 10^3\ \frac{\text{m}}{\text{s}},$$

$$\bar{v} = 2\sqrt{\frac{2RT}{\pi\mu}} = 1{,}60\sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1{,}60\sqrt{\frac{p}{\rho}} = 1{,}60\cdot 10^3\ \text{m/s},$$

$$v_T = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1{,}73\sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1{,}73\sqrt{\frac{p}{\rho}} = 1{,}73\cdot 10^3\ \text{m/s}.$$

5.5.6. $v_T = \sqrt{\dfrac{3RT}{A}} = \sqrt{\dfrac{3\cdot 8{,}31\cdot 10^3\ (\text{J/kmol}\cdot\text{K})\cdot 10^7\ \text{K}}{1{,}0\ \text{kg/kmol}}} = 500\ \text{km/s},$

$$v_T/v_{T_0} = \sqrt{\frac{T}{T_0}\frac{M}{A}} = \sqrt{\frac{10^7}{273}\frac{2{,}0}{1{,}0}} = 270.$$

5.5.7. 1) $p = nkT,\ v_T = \sqrt{\dfrac{3RT}{\mu}},\ R = N_A k$, de unde (1 torr = 133,322 N/m²):

$$n = N_A\frac{3p}{\mu\overline{v^2}} = 6{,}022\cdot 10^{26}\ \text{kmol}^{-1}\ \frac{3\cdot 200\cdot 133{,}3\ \text{N/m}^2}{2{,}00\ (\text{kg/kmol})\cdot 2{,}00^2\cdot 10^6\ \text{m}^2/\text{s}^2} = 6{,}00\cdot 10^{24}\ \text{m}^{-3}.$$

2) $p = \dfrac{1}{3}\rho\overline{v^2},\ \rho = \dfrac{3p}{\overline{v^2}} = \dfrac{3\cdot 200\cdot 133{,}3\ \text{N/m}^2}{2{,}00^2\cdot 10^6\ \text{m}^2/\text{s}^2} = 2{,}0\cdot 10^{-2}\ \text{kg/m}^3.$

Scanned with OKEN Scanner

5.5.8. 1) $v_T = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$, $pV = \frac{m}{\mu} RT$,

$$v_T = \sqrt{\frac{3pV}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 800 \cdot 133{,}3 \text{ (N/m}^2) \cdot 2{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{16 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}} = 200 \text{ m/s}.$$

2) $N = N_A \frac{m}{\mu} = 6{,}022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1} \frac{16 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{32 \text{ kg/kmol}} = 3{,}0 \cdot 10^{23}$.

3) $E_c = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} \cdot 800 \cdot 133{,}3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 2{,}00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 320 \text{ J}$.

5.5.9. $\overline{v^2} = \frac{3RT}{\mu}$, $\mu = \frac{3RT}{\overline{v^2}}$, $\frac{N}{m} = \frac{N_A}{\mu} = N_A \cdot \frac{\overline{v^2}}{3RT} =$

$$= 6{,}022 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1} \frac{500^2 \text{ m}^2/\text{s}^2}{3 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \text{ (J/kmol} \cdot \text{K)} \cdot 273 \text{ K}} = 2{,}20 \cdot 10^{25} \text{ kg}^{-1}.$$

5.5.10. 1) $Q = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R (T' - T) = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT \left(\frac{T'}{T} - 1 \right) =$

$$= \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT \left(\frac{\overline{v'^2}}{\overline{v^2}} - 1 \right) = \frac{5{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{28 \text{ kg/kmol}} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \cdot 280 \text{ K} \cdot (3^2 - 1) =$$

$$= 8{,}31 \text{ kJ} = 2{,}0 \text{ kcal}.$$

2) $\frac{T'}{T} = \frac{\overline{v'^2}}{\overline{v^2}} = 9$, $\frac{p'}{p} = \frac{T'}{T} = 9$, $\frac{\rho'}{\rho} = 1$.

5.5.11. $\sqrt{\frac{3RT}{\mu}} - \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \Delta v$, $\sqrt{T} = \frac{\Delta v}{(\sqrt{3} - \sqrt{8/\pi}) \sqrt{R/\mu}} =$

$$= \frac{\Delta v}{(1{,}73 - 1{,}60) \sqrt{R/\mu}} = \frac{100 \text{ m/s}}{0{,}13 \sqrt{\frac{8{,}31 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}}{28 \text{ kg/kmol}}}} = 44{,}6 \text{ K}^{1/2}, \quad T = 2\,000 \text{ K}.$$

5.5.12. Ecuaţia transformării adiabatice

$$pV^\gamma = \text{const sau } TV^{\gamma - 1} = \text{const sau } T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}, \tag{1}$$

sub ultima formă ne dă:

$$v_T = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \sim T^{1/2} \sim p^{\frac{\gamma - 1}{2\gamma}} = p^{\frac{1}{i+2}}, \quad v_T \sim V^{-1/i}. \tag{2}$$

La fel depind de presiune şi de volum într-o transformare adiabatică viteza medie şi viteza cea mai probabilă. Pentru un gaz monoatomic ($i = 3$):

$$\bar{v} \sim p^{1/5}, \quad \bar{v} \sim V^{-1/3};$$

pentru un gaz biatomic ($i = 5$):

$$\bar{v} \sim p^{1/7}, \quad \bar{v} \sim V^{-1/5}.$$

Scanned with OKEN Scanner

5.5.13. 1) Relaţiile:

$$L = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \overline{v^2} = \frac{3RT}{\mu}, \quad p_2V_2 = \frac{m}{\mu} RT$$

ne dau (amintim că $\ln x = 2{,}3 \lg x$):

$$L = \frac{1}{3} m \overline{v^2} \ln \frac{m \overline{v^2}}{3p_2V_1} =$$

$$= \frac{1}{3} \cdot 3{,}01 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 1{,}00^2 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot 2{,}3 \lg \frac{3{,}04 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 10^6 \text{m}^2/\text{s}^2}{3 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-3} \text{m}^3} = 2{,}3 \text{ kJ}.$$

2) $Q = L = 2{,}3$ kJ $= 552$ cal.

3) $\Delta U = 0$. După legea lui Joule, energia internă a unui gaz ideal depinde numai de temperatură, astfel încît într-o transformare izotermă, $\Delta U = 0$ şi deci $Q = \Delta U + L = L$.

4) $$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{m \overline{v^2}}{3p_2V_1} = 19{,}1 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} = 4{,}6 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grd}}.$$

5.5.14. Lucrul mecanic necesar este egal cu potenţialul gravitaţional terestru $\gamma M/R_0$ înmulţit cu masa m_0 a particulei, sau altfel, conform legii atracţiei gravitaţionale (γ — constanta gravitaţională):

$$L = \int_{R_0}^{\infty} \frac{\gamma m_0 M}{r^2} dr = \gamma \frac{m_0 M}{R_0} = m_0 g R_0, \quad \left(g = \gamma \frac{M}{R_0^2}\right),$$

$$\frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \geqslant m_0 g R_0,$$

$$T \geqslant \frac{2m_0 g R_0}{3k} = \frac{2Ag R_0}{3R} = \frac{2 \cdot 4{,}0(\text{kg/kmol}) \cdot 9{,}8(\text{m/s}^2) \cdot 6{,}4 \cdot 10^6 \text{m}}{3 \cdot 8{,}31 \cdot 10^3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K}} \cong 20 \cdot 10^3 \text{ K}.$$

5.5.15. Particulele browniene (sau coloidale) în suspensie într-un fluid formează un „gaz ideal", avînd aceeaşi temperatură ca şi fluidul, astfel încît

$$\overline{v_b^2} = \frac{3kT}{m_b}, \quad \overline{v_a^2} = \frac{3kT}{m_a},$$

$$\frac{v_{Tb}}{v_{Ta}} = \sqrt{\frac{\mu_a}{N_A m_b}} = \sqrt{\frac{29 \text{ kg/kmol}}{6{,}0 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-11} \text{ kg}}} = 0{,}70 \cdot 10^{-7}.$$

Particulele browniene au $i_b = 6$ grade de libertate ca un corp rigid (3 de translaţie şi 3 de rotaţie), astfel încît

$$\overline{\varepsilon_b}/\overline{\varepsilon_a} = i_b/i_a = 6/5.$$

5.6. DISTRIBUŢIA MAXWELLIANĂ

5.6.1. Deoarece Δv este mic, numărul de molecule cu vitezele în intervalul $(v, v + dv)$ este dat de (5.9c):

$$\Delta n(v) = n \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2/2kT} 4\pi v^2 \Delta v, \qquad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde rezultă raportul cerut :

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta n_2} = e^{m_0(v_2^2 - v_1^2)/2kT} \frac{v_1^2}{v_2^2} = e^{\mu(v_2^2 - v_1^2)/2RT} \frac{v_1^2}{v_2^2}.$$

În cazul nostru

$$v_1^2 = v_p^2 = \frac{2kT}{m_0}, \quad v_2^2 = \overline{v^2} = \frac{3kT}{m_0},$$

avem

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta n_2} = \sqrt{e} \cdot \frac{2}{3} = 1{,}1,$$

independent de temperatură și de natura gazului.

5.6.2. $\Delta v = 2qv$; $q' = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2/2kT} \, 4\pi v^2 \cdot 2qv$,

1) $v \to v_p = \sqrt{2kT/m_0}$, $q' = q \cdot \frac{8}{e\sqrt{\pi}} = 16{,}6\%$.

2) $v \to \bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m_0}$, $q' = q \cdot \frac{64}{\pi^2} e^{-4/\pi} = 18{,}16\%$.

3) $v \to v_T = \sqrt{3kT/m_0}$, $q' = q \cdot 12 \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-3/2} = 18{,}5\%$.

Maximul lui q' nu coincide cu maximul lui $f(v)$, din cauza factorului v^2 din q' față de v^2 din f, și anume q'_{max} corespunde vitezei v_T.

5.6.3. Maximul distribuției maxwelliene are loc pentru $v = v_p$ și are valoarea

$$f_{max} = \frac{4}{e\sqrt{\pi}} \frac{1}{v_p} = \frac{0{,}83}{v_p}, \tag{1}$$

deci maximele se situează pe o hiperbolă de ecuație

$$f = \frac{4}{e\sqrt{\pi}} \frac{1}{v}, \quad \left(y = \frac{0{,}83}{x}\right). \tag{2}$$

Din condiția de intersecție a două curbe de distribuție

$$T_1^{-3/2} e^{-m_0 v^2/2kT_1} = T_2^{-3/2} e^{-m_0 v^2/2kT_2},$$

rezultă

$$v^2 = \frac{3k \ln(T_2/T_1)}{m_0(1/T_1 - 1/T_2)} = v_{p_2}^2 \cdot \frac{3}{2} \frac{\ln(T_2/T_1)}{T_2/T_1 - 1}. \tag{3}$$

Punînd condiția cerută ca intersecția să aibă loc pentru v_{p2}, obținem ecuația pentru raportul T_2/T_1 :

$$1 = \frac{3}{2} \frac{\ln(T_2/T_1)}{T_2/T_1 - 1}, \quad \ln(T_2/T_1) = \frac{2}{3}(T_2/T_1 - 1), \tag{4}$$

cu soluția evidentă $T_1 = T_2$ și cu cea de-a doua soluție :

$$T_2/T_1 = 2{,}14. \tag{5}$$

Scanned with OKEN Scanner

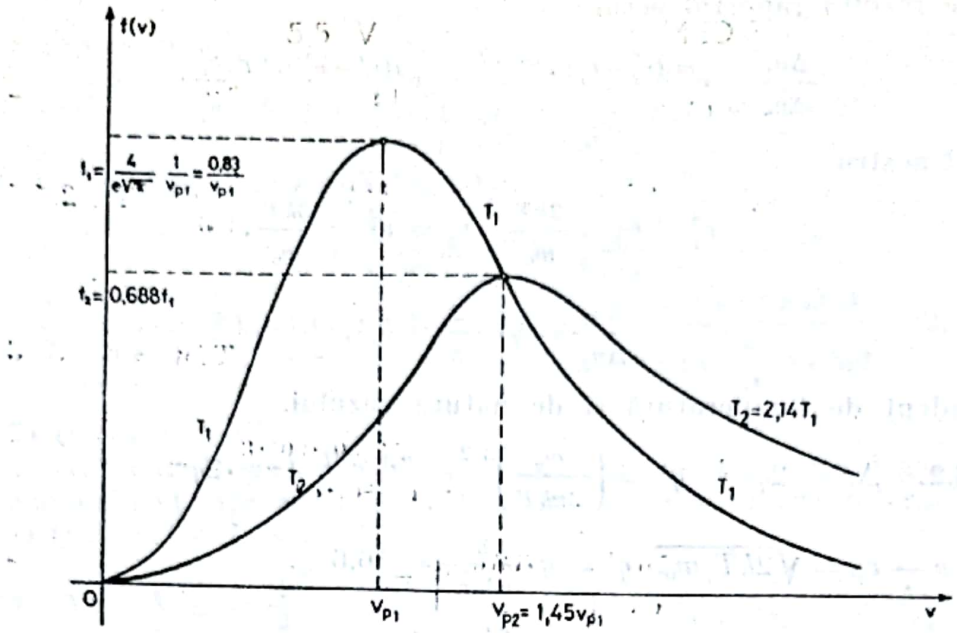


Fig. 5.6.3R

Raportul maximelor respective :

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{v_{p1}}{v_{p2}} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \frac{1}{\sqrt{2,14}} = 0,688. \tag{6}$$

După cum se vede, cel de-al doilea punct de intersecție dintre curba maximelor și o curbă de distribuție are loc pentru viteza

$$v = \sqrt{\frac{2k \cdot 2,14\ T}{m_0}} = 1,45\ v_p$$

și valoarea funcției este

$$f = 0,688\ f_{max}.$$

5.6.4. $v = \sqrt{\frac{3k \ln(T_2/T_1)}{m_0(1/T_1 - 1/T_2)}} = \sqrt{\frac{3kT_2 \ln 2}{m_0}} = 1,02\ v_{p2} > v_{p2}.$

5.6.5. Folosim graficul curbei $F(u)$ (fig. 5.2).

1) În acest caz, $u = v_p/v_p = 1$,

$$n\ (v > v_p) = 0,75\ n, \tag{1}$$

deci curba funcției de distribuție $f(v)$ este asimetrică față de maximul ei.

2) Chiar din definiția vitezei medii rezultă :

$$n\ (v > \bar{v}) = 0,50\ n. \tag{2}$$

3) În acest caz, $u = v_T/v_p = \sqrt{3/2} = 1,225$,

$$n(v > v_T) = 0,40\ n. \tag{3}$$

5.6.6. Viteza minimă v_0 a moleculelor verifică condiția

$$\frac{1}{2} m_0 v_0^2 = W_0, \quad v_0 = \sqrt{2W_0/m_0}, \quad u = v_0/v_p, \tag{1}$$

de unde

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \frac{v_0}{u} = \frac{1}{u}\sqrt{\frac{2W_0}{m_0}}, \quad T = \frac{W_0}{u^2 k}. \tag{2}$$

Valoarea $F(u) = 0{,}50$ corespunde lui $u = \bar{v}/v_p = 2/\sqrt{\pi} = 1{,}13$, deci viteza minimă v_0 trebuie să fie chiar $\bar{v}$ (1 eV = $1{,}60 \cdot 10^{-19}$ J):

$$T = \frac{W_0}{u^2 k} = \frac{\pi}{4}\frac{W_0}{k} = \frac{\pi}{4}\frac{1{,}60 \cdot 10^{-19}\ \text{J}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}} = 9\,100\ \text{K}. \tag{3}$$

5.6.7. Alegem axa Ox în direcția dată:

$$\overline{v_x^2} = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} v_x^2\, e^{-m_0(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}\, dv_x\, dv_y\, dv_z =$$

$$= \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2\, e^{-m_0 v_x^2/2kT}\, dv_x \cdot \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m_0 v_y^2/2kT}\, dv_y \times$$

$$\times \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m_0 v_z^2/2kT}\, dv_z = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2\, e^{-m_0 v_x^2/2kT}\, dv_x = \frac{kT}{m_0}, \tag{1}$$

unde am folosit integralele lui Poisson:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^2\, dx = \frac{1}{2\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (\alpha > 0). \tag{2}$$

Energia cinetică care revine în medie unui grad de libertate al mișcării de translație va fi:

$$\frac{1}{2} m_0 \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT, \tag{3}$$

în concordanță cu teorema echipartiției energiei pe grade de libertate.

5.6.8. Prin definiția valorilor medii avem:

$$\overline{v^n} = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^n\, e^{-m_0 v^2/2kT}\, 4\pi v^2\, dv =$$

$$= 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^{n+2}\, e^{-m_0 v^2/2kT}\, dv. \tag{1}$$

Folosim integralele lui Poisson:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n}\, e^{-\alpha x^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\,\frac{(2n-1)!!}{(2\alpha)^n}, \tag{2}$$

$$\alpha > 0, \quad (2n-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \ldots (2n-1),$$

(ultima integrală se poate obține prin derivarea de n ori în raport cu α a primei integrale) și integralele:

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1}\, e^{-\alpha x^2}\, dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}, \quad (\alpha > 0). \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru n par, $n = 2r$, avem :

$$\overline{v^{2r}} = (2r + 1)!! \left(\frac{kT}{m_0}\right)^r . \qquad (4)$$

Pentru n impar, $n = 2r + 1$, avem :

$$\overline{v^{2r+1}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (r + 1)! \left(\frac{2kT}{m_0}\right)^{r+1/2} \qquad (5)$$

5.6.9. Folosind proprietăţile valorilor medii, avem succesiv :

$$\overline{(\Delta v)^2} = \overline{(v - \bar{v})^2} = \overline{v^2 + \bar{v}^2 - 2v \cdot \bar{v}} = \overline{v^2} + \bar{v}^2 - 2\bar{v} \cdot \bar{v} = \overline{v^2} - \bar{v}^2. \qquad (1)$$

În cazul distribuţiei maxwelliene :

$$\overline{(\Delta v)^2} = \overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{3kT}{m_0} - \frac{8kT}{\pi m_0} = (3 - 8/\pi) \frac{kT}{m_0}. \qquad (2)$$

5.6.10. Energia cinetică de translaţie cea mai probabilă corespunde maximului funcţiei de distribuţie $f(\varepsilon)$ a moleculelor după energii. Această funcţie se obţine din (5.9 c) prin schimbarea de variabilă :

$$\varepsilon = m_0 v^2/2, \quad d\varepsilon = m_0 v \, dv = \sqrt{2m_0 \varepsilon} \, dv, \qquad (2)$$

$$dn(\varepsilon) = 4\pi n \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} \frac{1}{m_0} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_0}} \, d\varepsilon =$$

$$= n \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon, \qquad (2)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon}. \qquad (3)$$

Anulînd derivata lui $f(\varepsilon)$ în raport cu ε, găsim :

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} kT, \qquad (\varepsilon_p = \frac{1}{2} m_0 v_p^2 = kT), \qquad (4)$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \text{ — viteza cea mai probabilă.}$$

Energia cinetică cea mai probabilă nu corespunde vitezei celei mai probabile !

5.6.11. Conform problemei precedente :

$$q' = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} \cdot 2q\varepsilon, \text{ unde } \varepsilon = \frac{3}{2} kT,$$

$$q' = q \cdot 3 \sqrt{\frac{6}{\pi}} e^{-3/2} = 0{,}93\%.$$

5.6.12. Folosind distribuţia moleculelor după energii (5.6.9 — 2), numărul moleculelor din unitatea de volum cu energiile $\varepsilon \leqslant \varepsilon_0$ se obţine prin integrare :

$$n(\varepsilon \leqslant \varepsilon_0) = n \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \int_0^{\varepsilon_0} e^{-\varepsilon/kT} \sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon. \qquad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Integrala din (1) o integrăm prin părți:

$$-\int_0^{\varepsilon_0} kT\sqrt{\varepsilon}\ \mathrm{d}\,\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT} = -kT\sqrt{\varepsilon_0}\,\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT} + (kT)^{3/2}\int_0^{\varepsilon_0}\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}\,\mathrm{d}\sqrt{\frac{\varepsilon}{kT}},$$

astfel încît (1) se scrie astfel:

$$n\,(\varepsilon \leqslant \varepsilon_0) = n\,\Phi\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right) - n\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{kT}}\,\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT}, \tag{2}$$

unde am introdus funcția lui Laplace:

$$\Phi\,(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \mathrm{e}^{-t^2}\,\mathrm{d}t. \tag{3}$$

5.6.13. Aplicînd proprietățile valorilor medii, avem succesiv:

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{\varepsilon^2 + \bar{\varepsilon}^2 - 2\,\varepsilon\cdot\bar{\varepsilon}} = \bar{\varepsilon}^2 + \bar{\varepsilon}^2 - 2\,\bar{\varepsilon}\cdot\bar{\varepsilon} = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 =$$

$$= \frac{1}{4}\,m_0^2(\overline{v^4} - \overline{v^2}^2). \tag{1}$$

În cazul distribuției maxwelliene (v. problema 5.6.8):

$$\overline{v^4} \equiv \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^4\,\mathrm{e}^{-m_0v^2/2kT}\,4\pi v^2\,\mathrm{d}v = 15\left(\frac{kT}{m_0}\right)^2, \tag{2}$$

astfel încît:

$$\overline{(\Delta\varepsilon)^2} = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 = \frac{3}{2}(kT)^2. \tag{3}$$

5.7. DISTRIBUȚII IZOTROPE

5.7.1. Datorită izotropiei este dinainte evident că

$$\overline{|v_x|} = \overline{|v_y|} = \overline{|v_z|}\ ;\ \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}\ ;\ \overline{|v_x|^n} = \overline{|v_y|^n} = \overline{|v_z|^n}, \tag{1}$$

întrucît nici o direcție nu este evidențiată (privilegiată). Într-adevăr, fie distribuția izotropă a vitezelor în coordonate carteziene (5.11 a):

$$\mathrm{d}n\ (v_x,\ v_y,\ v_z) = nF(v)\mathrm{d}^3v,\ \int_{-\infty}^{\infty} F(v)\ \mathrm{d}^3v = 1, \tag{2}$$

unde $\mathrm{d}n\ (v_x,\ v_y,\ v_z)$ este numărul de molecule din unitatea de volum a căror viteză are componentele respectiv în intervalele infinitezimale $(v_x,\ v_x + \mathrm{d}v_x)$, $(v_y,\ v_y + \mathrm{d}v_y)$, $(v_z,\ v_z + \mathrm{d}v_z)$; n este numărul total de molecule din unitatea de volum (concentrația moleculelor), $F(v)$ — funcția de distribuție care datorită izotropiei depinde numai de modulul vitezei și nu de direcția ei și este normată prin condiția ca

$$\int \mathrm{d}n = n,\ \text{adică}\ \iiint_{-\infty}^{\infty} F(v)\ \mathrm{d}v_x\ \mathrm{d}v_y\ \mathrm{d}v_z = 1,$$

conform definiției valorilor medii:

$$\overline{|v_x|^n} = \iiint_{-\infty}^{\infty} |v_x|^n\,F(v)\,\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z. \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea integralei nu se schimbă dacă facem o schimbare a variabilelor de integrare, de exemplu, o permutare ciclică a variabilelor v_x, v_y, v_z. Cum $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ și deci $F(v)$ nu se schimbă, integralele trec în expresiile valorilor medii pentru celelalte componente ale vitezei.

1) Fie distribuția izotropă în coordonate sferice (5.11 b):

$$dn\,(v,\ \theta,\ \varphi) = n\frac{1}{4\pi}f(v)\,dv\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi, \int_0^\infty f(v)\,dv = 1, \tag{4}$$

unde $dn\,(v,\ \theta,\ \varphi)$ este numărul de molecule din unitatea de volum care au modulul vitezei cuprins în intervalul infinitezimal $(v,\ v + dv)$ și direcția vitezei cuprinsă în unghiul solid infinitezimal $d\Omega = \sin\theta\,d\theta\,d\varphi$, adică unghiurile θ, φ ale vitezei sînt în intervalele infinitezimale $(\theta,\ \theta + d\theta)$, $(\varphi,\ \varphi + d\varphi)$; n este numărul total de molecule din unitatea de volum (concentrația moleculelor), $f(v)$ — funcția „radială" de distribuție, care datorită izotropiei depinde numai de modulul vitezei și nu de direcția ei, și este normată prin condiția ca

$$\int dn = n, \qquad \text{adică} \int_0^\infty f(v)\,dv = 1.$$

Factorul $1/4\pi$ din (4) provine de la normarea după direcții:

$$\int d\Omega = \int_0^\pi \sin\theta\,d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi \text{ — unghiul solid total.}$$

Deoarece $v_z = v\cos\theta$, avem:

$$\overline{|v_z|} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^\pi |\cos\theta|\,\sin\theta\,d\theta \cdot \int_0^\infty v f(v)\,dv =$$

$$= \frac{1}{2}\bar{v}\left(\int_0^{\pi/2} \cos\theta\,\sin\theta\,d\theta + \int_{\pi/2}^{\pi} (-\cos\theta)\,\sin\theta\,d\theta\right) = \frac{1}{2}\bar{v},$$

$$\overline{|v_x|} = \overline{|v_y|} = \overline{|v_z|} = \frac{1}{2}\bar{v}. \tag{5}$$

2) Ținînd seama de (1), avem:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\,\overline{v_x^2} = 3\,\overline{v_y^2} = 3\,\overline{v_z^2},$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}. \tag{6}$$

3) Mai general,

$$\overline{v_z^{2r}} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^\pi \cos^{2r}\theta\,\sin\theta\,d\theta \cdot \int_0^\infty v^{2r} f(v)\,dv =$$

$$= \frac{1}{2r+1}\overline{v^{2r}}; \tag{7}$$

$$\overline{|v_z|^{2r+1}} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^\pi |\cos\theta|^{2r+1}\,\sin\theta\,d\theta \cdot \int_0^\infty v^{2r+1} f(v)\,dv =$$

$$= \frac{1}{2}\overline{v^{2r+1}}\left(\int_0^{\pi/2} \cos^{2r+1}\theta\,\sin\theta\,d\theta - \int_{\pi/2}^{\pi} \cos^{2r+1}\theta\,\sin\theta\,d\theta\right) =$$

$$= \frac{1}{2(r+1)}\overline{v^{2r+1}}, \quad r \neq -1. \tag{8}$$

Scanned with OKEN Scanner

Reunind cele două rezultate, avem

$$\overline{|v_z|^n} = \frac{1}{n+1}\bar{v}^n, n \text{ — întreg} \neq -1. \tag{9}$$

5.7.2. Fie distribuția izotropă a vitezelor în coordonate sferice (5.11 b):

$$dn\,(v,\ \theta,\ \varphi) = n\frac{1}{4\pi}f(v)\,dv\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi,\ \int_0^\infty f(v)\,dv = 1. \tag{1}$$

Alegem axa polară Oz perpendiculară pe perete. Atunci numărul de molecule care lovesc în timpul dt elementul de suprafață dS al peretelui și au viteza $\vec{v}$ în elementul $(v,\ v+dv)$, $(\theta,\ \theta+d\theta)$, $(\varphi,\ \varphi+d\varphi)$ va fi egal cu numărul moleculelor care umplu cilindrul cu baza dS și generatoarea vdt (înălțimea $v_z dt = v\cos\theta\ dt$):

$$dn\,(v,\ \theta,\ \varphi)\,dS\,v\cos\theta\,dt = n\frac{1}{4\pi}f(v)\,dv\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\cdot dS\,v\cos\theta\,dt.$$

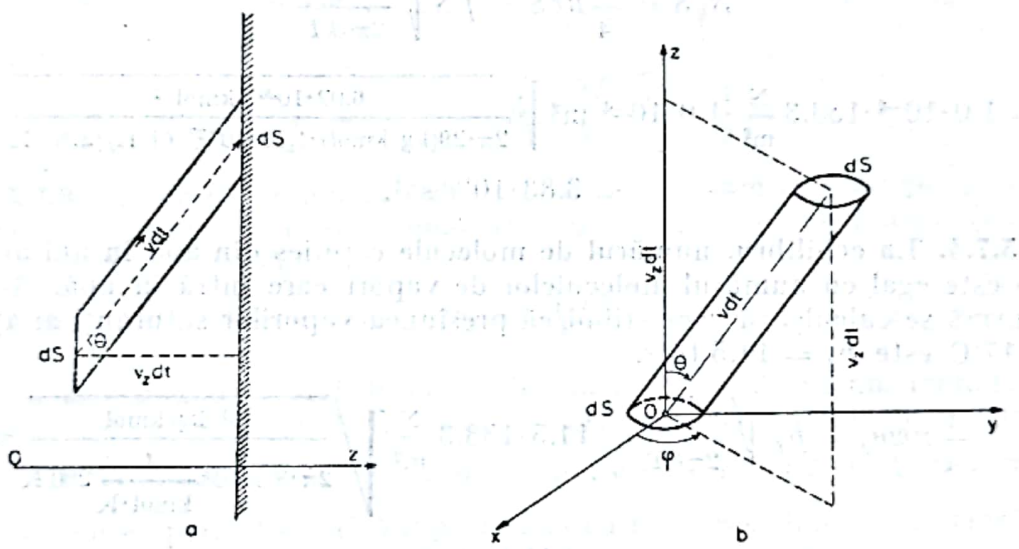


Fig. 5.7.2R

Împărțind la $dS\ dt$ găsim numărul de molecule cu viteza $\vec{v}$ în intervalul $(v,\ v+dv)$, $(\theta,\ \theta+d\theta)$, $(\varphi,\ \varphi+d\varphi)$ care lovesc unitatea de arie a peretelui în unitatea de timp:

$$dN_0\,(v,\ \theta,\ \varphi) = n\frac{1}{4\pi}f(v)\ v\ dv\ \sin\theta\ \cos\theta\ d\theta\ d\varphi. \tag{2}$$

Însumînd contribuțiile moleculelor care vin *spre* perete sub diferite unghiuri, adică integrînd după unghiuri între limitele $0 \leqslant \theta \leqslant \pi/2$, $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$, găsim numărul moleculelor care lovesc unitatea de suprafață a peretelui în unitatea de timp și au modulul vitezei în intervalul $(v,\ v+dv)$:

$$dN_0\,(v) = nf(v)v\ dv\cdot\frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi/2}\cos\theta\ \sin\theta\ d\theta\cdot\int_0^{2\pi}d\varphi = \frac{1}{4}nf(v)\ v\ dv. \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

În sfîrșit, integrînd după v și ținînd seama de expresia vitezei medii, găsim numărul total de molecule care lovesc unitatea de suprafață a peretelui în unitatea de timp (densitatea fluxului sau curentului de molecule):

$$N_0 = \frac{1}{4} n \int_0^\infty v f(v) dv = \frac{1}{4} n\bar{v}. \tag{4}$$

În cazul distribuției maxwelliene:

$$\bar{v} = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}} = 2\sqrt{\frac{2RT}{\pi\mu}}, \quad (p = nkT),$$

$$N_0 = \frac{1}{4} n\bar{v} = n\sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_0 kT}}. \tag{5}$$

5.7.3. Conform problemei precedente:

$$N_0 S = \frac{1}{4} n\bar{v} S = pS\sqrt{\frac{N_A}{2\pi\mu kT}} =$$

$$= 1{,}0\cdot10^{-4}\cdot133{,}3\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\cdot1{,}0\cdot10^{-4}\ \text{m}^2\sqrt{\frac{6{,}02\cdot10^{26}\ \text{kmol}^{-1}}{2\pi\cdot29(\text{kg/kmol})\cdot1{,}38\cdot10^{-23}\ (\text{J/K})\cdot290\ \text{K}}} =$$

$$= 3{,}83\cdot10^{16}\ \text{s}^{-1}.$$

5.7.4. La echilibru, numărul de molecule care ies din apă în unitatea de timp este egal cu numărul moleculelor de vapori care intră în apă. Acestea din urmă se calculează ușor știind că presiunea vaporilor saturanți ai apei la $\theta = 17°\text{C}$ este $p_s = 14{,}5$ torr.

$$\frac{1}{4} n\bar{v} m_0 = p_s\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}} = 14{,}5\cdot133{,}3\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\sqrt{\frac{18\ \text{kg/kmol}}{2\pi\cdot8{,}3\cdot10^3\ \frac{\text{J}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\ 290\ \text{K}}} =$$

$$= 2{,}11\ \text{kg/m}^2\cdot\text{s}.$$

5.7.5. $N_2 - N_1 = \frac{1}{4}(n_2\bar{v}_2 - n_1\bar{v}_1) = H\sqrt{\frac{N_A}{2\pi k\mu}}\left(\frac{1}{\sqrt{T_2}} - \frac{1}{\sqrt{T_1}}\right) =$

$$= 1{,}013\cdot10^5\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\sqrt{\frac{6{,}02\cdot10^{26}\ \text{kmol}^{-1}}{2\pi\cdot1{,}38\cdot10^{-23}\ (\text{J/K})\cdot29\ \text{kg/kmol}}}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{260}} - \frac{1}{\sqrt{290}}\right)\frac{1}{\sqrt{\text{K}}} =$$

$$= 1{,}56\cdot10^{26}\ \text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}.$$

Geamul primește mai multe lovituri din partea moleculelor din afară.

5.7.6. $M_0 = 2\cdot\frac{1}{4} n\bar{v} m_0 = 2H\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}} =$

$$= 2\cdot1{,}013\cdot10^5\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\sqrt{\frac{29\ \text{kg/kmol}}{2\pi\cdot8{,}3\cdot10^3\ (\text{J/kmol}\cdot\text{K})\cdot290\ \text{K}}} = 281\ \text{kg/m}^2\cdot\text{s}.$$

Scanned with OKEN Scanner

5.7.7. Numărul de molecule cu viteza în intervalul $(v,\ v + \mathrm{d}v)$ care lovesc unitatea de suprafață a peretelui în unitatea de timp este dat de (5.7.2—3):

$$\mathrm{d}N_0(v) = \frac{1}{4} nf(v) v\ \mathrm{d}v. \tag{1}$$

Energia cinetică de translație a acestor molecule este

$$\mathrm{d}N_0(v) \cdot \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{1}{8} nm_0 f(v)\ v^3\ \mathrm{d}v = \frac{1}{8} \rho\ f(v)\ v^3\ \mathrm{d}v \tag{2}$$

($\rho = nm_0$ — densitatea) și însumînd contribuțiile tuturor moleculelor, găsim:

$$E_0 = \frac{1}{8} nm_0 \int_0^\infty v^3 f(v)\ \mathrm{d}v = \frac{1}{8}\ nm_0 \overline{v^3} = \frac{1}{8} \rho\ \overline{v^3}. \tag{3}$$

În cazul distribuției maxwelliene (v. problema 5.6.7):

$$\overline{v^3} = \int_0^\infty v^3 f(v) \mathrm{d}v = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \mathrm{e}^{-m_0 v^2/2kT} 4\pi v^2\ \mathrm{d}v = 8 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{kT}{m_0}\right)^{3/2}, \tag{4}$$

astfel încît

$$E_0 = \frac{1}{8} nm_0 \overline{v^3} = nkT \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}} = \frac{1}{2} p\bar{v}. \tag{5}$$

5.7.8. Numărul de molecule din unitatea de volum care au componentele vitezei în intervalul infinitezimal $(v_x,\ v_x + \mathrm{d}v_x)$, $(v_y,\ v_y + \mathrm{d}v_y)$, $(v_z,\ v_z + \mathrm{d}v_z)$ este dat de (5.11 a):

$$\mathrm{d}n(v_x,\ v_y,\ v_z) = nF(v)\mathrm{d}v_x\ \mathrm{d}v_y\ \mathrm{d}v_z, \iiint_{-\infty}^{\infty} F(v)\ \mathrm{d}v_x\ \mathrm{d}v_y\ \mathrm{d}v_z = 1, \tag{1}$$

unde n este numărul total de molecule din unitatea de volum (concentrația moleculelor), iar funcția de distribuție izotropă $F(v)$ depinde numai de modulul vitezei și satisface condiția de normare care rezultă din $\int \mathrm{d}n = n$.

La ciocnirea perfect elastică a particulei cu un perete imobil (de masă mult mai mare), componenta tangențială a vitezei nu se schimbă ($v_t' = v_t$), în timp ce componenta normală pe perete își schimbă semnul ($v_n' = -v_n$) (fig. 5.7.8R, *a*). Alegînd axa Oz perpendiculară pe perete, variația de impuls a moleculei va fi:

$$\Delta p_x = 0,\ \Delta p_y = 0,\ \Delta p_z = p_z' - p_z = -2m_0 v_z = -2m_0 v \cos\theta. \tag{2}$$

Această variație se face în timpul extrem de scurt δt cît durează ciocnirea cu peretele. Chiar în intervale de timp Δt foarte mici se produce un număr enorm de ciocniri, de aceea ne interesează presiunea *medie în timp* (măsurată experimental), exercitată de particule prin ciocnirile lor cu peretele. Forța exercitată de perete asupra particulei, mediată pe intervalul $\Delta t \gg \delta t$ este egală cu $\Delta\vec{p}/\Delta t$, conform legii fundamentale a dinamicii ($\vec{f} = \mathrm{d}\vec{p}/\mathrm{d}t$):

$$\overline{f_x} = \overline{f_y} = 0,\ \overline{f_z} = -2m_0 v_z/\Delta t = -2m_0 v \cos\theta/\Delta t. \tag{3}$$

Conform legii acțiunii și reacțiunii, o forță egală în modul și de sens contrar se exercită asupra peretelui din partea moleculelor. Din (3) se vede că această forță este perpendiculară pe perete.

Scanned with OKEN Scanner

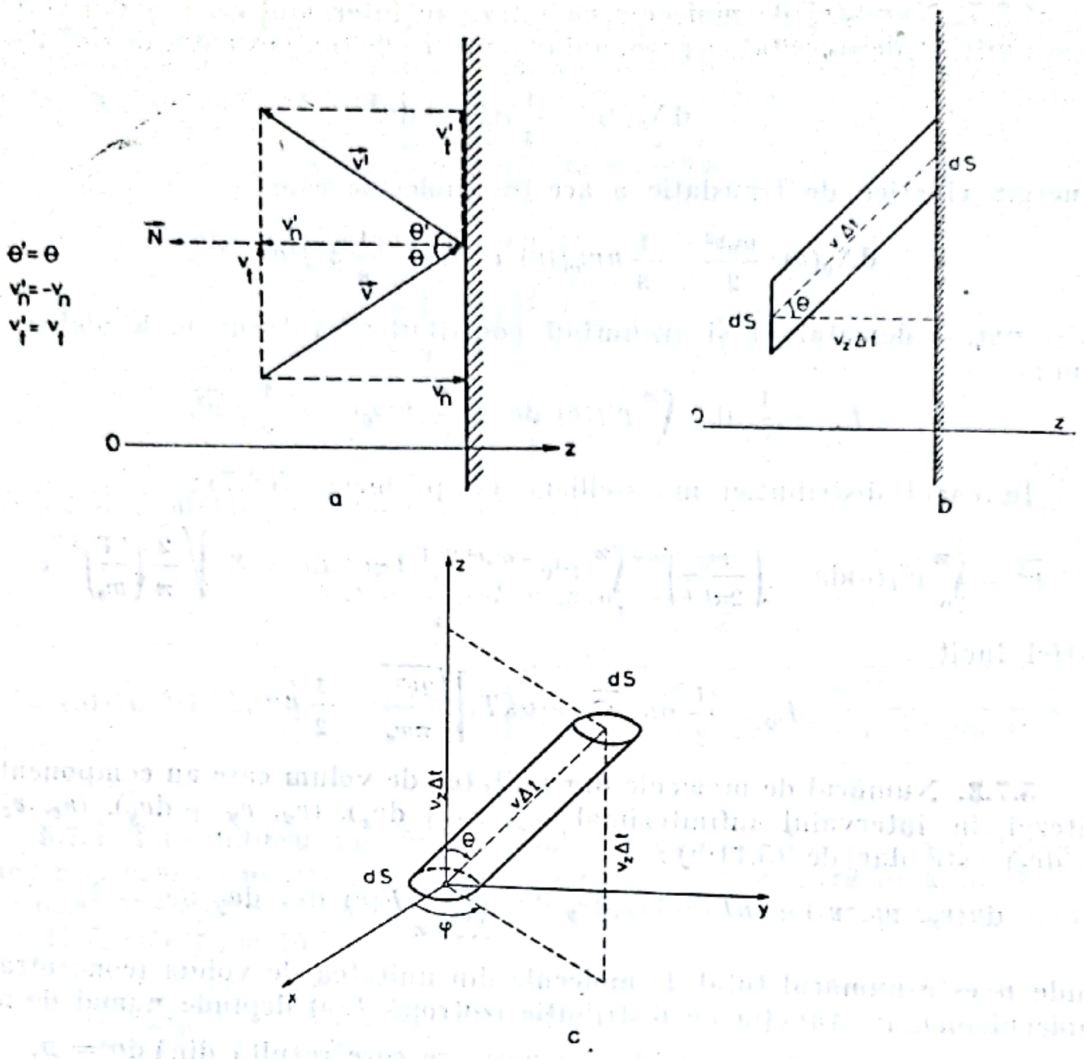


Fig. 5.7.8R

Numărul de molecule care lovesc în timpul Δt elementul de suprafaţă dS al peretelui şi au vitezele în intervalul $(v_x,\ v_x + dv_x), \ldots$, este egal cu numărul moleculelor care umplu cilindrul cu baza dS şi cu generatoarea $v\Delta t$ (înălţimea $v_z\Delta t$) :

$$dn(v_x,\ v_y,\ v_z)\ dS\ v_z\ \Delta t = nF(v)\ dv_x dv_y dv_z dS v_z \Delta t. \tag{4}$$

Ţinînd seama de (3), forţa medie exercitată de aceste molecule asupra peretelui (perpendicular pe perete, după axa Oz) va fi $2nm_0F(v)v_z^2\ dv_x dv_y dv_z dS$. Însumînd contribuţiile tuturor moleculelor care vin *spre* perete ($v_z \geqslant 0$), găsim :

$$2nm_0 dS \int\!\!\int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y \int_0^{\infty} v_z^2 F(v) dv_z. \tag{5}$$

Prin definiţia valorilor medii avem :

$$\overline{v_z^2} = \iiint_{-\infty}^{\infty} v_z^2 F(v)\ dv_x\ dv_y\ dv_z = 2 \int\!\!\int_{-\infty}^{\infty} dv_x\ dv_y \int_0^{\infty} v_z^2 F(v)\ dv_z$$

Scanned with OKEN Scanner

și datorită izotropiei (5.7.1—6):

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}, \tag{6}$$

astfel încît (5) dă:

$$2nm_0 \mathrm{d}S \frac{1}{2}\overline{v_z^2} = \frac{2}{3} n \frac{\overline{m_0 v^2}}{2} \mathrm{d}S.$$

Împărțind la $\mathrm{d}S$ găsim presiunea exercitată pe perete:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{\overline{m_0 v^2}}{2} = \frac{1}{3} \rho \ \overline{v^2}. \tag{7}$$

Calculul se poate face și în coordonate sferice (axa Oz ca axă polară). Numărul de molecule din unitatea de volum care au modulul vitezei în intervalul $(v, v + \mathrm{d}v)$ și direcția vitezei în unghiul solid dat de intervalele $(\theta, \theta + \mathrm{d}\theta)$, $(\varphi, \varphi + \mathrm{d}\varphi)$ este după (5.11b):

$$\mathrm{d}n(v, \theta, \varphi) = n \frac{1}{4\pi} f(v) \ \mathrm{d}v \ \sin\theta \ \mathrm{d}\theta \ \mathrm{d}\varphi, \int_0^\infty f(v) \ \mathrm{d}v = 1, \tag{8}$$

unde $f(v)$ este funcția radială de distribuție. Numărul moleculelor care lovesc în unitatea de timp unitatea de suprafață a peretelui sub unghiul de incidență (θ, φ) și au viteza v, este dat de (5.7.2-2). Presiunea exercitată de aceste molecule este

$$2 m_0 v \ \cos\theta \cdot \frac{n}{4\pi} f(v) \ v \ \mathrm{d}v \ \cos\theta \ \sin\theta \ \mathrm{d}\theta \ \mathrm{d}\varphi. \tag{9}$$

Integrăm după φ între $0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi$, după unghiul θ între limitele $0 \leqslant \theta \leqslant \pi/2$, adică pentru moleculele care vin *spre* perete și după vitezele v:

$$p = nm_0 \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \ \sin\theta \ \mathrm{d}\theta \cdot \int_0^\infty v^2 f(v) \ \mathrm{d}v = \frac{1}{3} nm_0 \ \overline{v^2}. \tag{10}$$

5.7.9. Numărul de molecule care lovesc aria $\mathrm{d}S$ ($\perp Oz$) în timpul $\mathrm{d}t$ și au viteza $\vec{v}$ este egal cu numărul moleculelor cuprinse în cilindrul elementar cu baza $\mathrm{d}S$ și generatoarea $\vec{v}\ \mathrm{d}t$ (înălțimea $v_z\ \mathrm{d}t$):

$$\mathrm{d}N(\vec{v}) = nF(v) \ \mathrm{d}^3v \ \mathrm{d}S \ v_z \ \mathrm{d}t.$$

Numărul total de molecule care lovesc aria $\mathrm{d}S$ în timpul $\mathrm{d}t$ și au componenta vitezei v_z (> 0), indiferent de valoarea celorlalte două componente, este

$$\mathrm{d}N(v_z) = n \ \mathrm{d}S \ \mathrm{d}t \ \mathrm{d}v_z \iint F(v) \ v_z \ \mathrm{d}v_x \ \mathrm{d}v_y,$$

de unde, pe unitatea de arie, în unitatea de timp:

$$\mathrm{d}N_0(v_z) = n \ \mathrm{d}v_z \cdot \iint F(v) v_z \ \mathrm{d}v_x \ \mathrm{d}v_y. \tag{1}$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste molecule transportă (poartă) componenta z a impulsului:

$$\mathrm{d}P_z = \mathrm{d}N_0(v_z)\cdot m_0 v_z = nm_0\ \mathrm{d}v_z \cdot \iint F(v) v_z^2\ \mathrm{d}v_x\ \mathrm{d}v_y,$$

de unde componenta totală P_z transportată:

$$P_z = \rho \int_{v_z>0} F(v) v_z^2\ \mathrm{d}^3 v = \frac{1}{2}\rho \overline{v_z^2} = \frac{1}{2}\rho \frac{\overline{v^2}}{3} = \frac{p}{2}. \qquad (2)$$

Rezultatul nu depinde de natura gazului sau de temperatură.

Aplicație numerică: $P_z = 5{,}06\cdot 10^4\ \mathrm{N\cdot s/m^2\cdot s}$; $v = 50{,}6\ \mathrm{km/s}$, $F = 50{,}6\ \mathrm{kN}$.

Observație. Rezultatul obținut (2) era evident de la bun început dacă ne amintim că variația impulsului unei molecule în ciocnirea elastică cu peretele este $2p_z$, adică exact *dublul* impulsului p_z transportat (purtat) de moleculă. Calculînd această variație ($2p_z$) pentru unitatea de suprafață în unitatea de timp, obținem după cum știm, presiunea p, deci transportul de impuls cerut în problemă este evident $p/2$.

5.7.10. Dacă peretele se mișcă cu viteza u, atunci față de un sistem de coordonate legat rigid de perete, peretele va fi în repaus și viteza moleculei în acest sistem va fi $\vec{v} - \vec{u}$. Ciocnirea fiind perfect elastică, componenta tangențială a vitezei moleculei în acest sistem de referință nu se schimbă, iar cea normală pe perete își schimbă semnul (v. problema 5.7.8):

$$v_t' - u_t = v_t - u_t, \quad v_n' - u_n = -(v_n - u_n),$$

de unde

$$v_t' = v_t, \qquad v_n' = -v_n + 2u_n. \qquad (1)$$

Alegem un sistem ortogonal de coordonate cu axa Oz perpendiculară pe perete. Atunci variația energiei cinetice de translație a moleculei va fi

$$\frac{1}{2}m_0 v'^2 - \frac{1}{2}m_0 v^2 = \frac{1}{2}m_0(-v_z + 2u_z)^2 - \frac{1}{2}m_0 v_z^2 \approx -2m_0 v_z u_z, \qquad (2)$$

$$(u_z \ll v_z).$$

Numărul de molecule care lovesc elementul $\mathrm{d}S$ în timpul $\mathrm{d}t$ și au viteza v în intervalul $(v_x,\ v_x + \mathrm{d}v_x)$, ..., este dat de (5.7.8—4):

$$nF(v)\mathrm{d}^3 v\ \mathrm{d}S\ v_z\ \mathrm{d}t$$

și variația energiei lor cinetice va fi:

$$-2nm_0 F(v) v_z^2 \mathrm{d}v_x\ \mathrm{d}v_y\ \mathrm{d}v_z\ \mathrm{d}S\ u_z\ \mathrm{d}t.$$

Însumînd după toate moleculele care vin *spre* perete ($v_z \geqslant 0$) și ținînd seama de (5.7.8—5, 6), obținem variația energiei cinetice de translație a întregului gaz:

$$\mathrm{d}E_c = -nm_0\ \overline{v_z^2}\ \mathrm{d}S\ u_z \mathrm{d}t = -\frac{1}{3}nm_0\ \overline{v^2}\ \mathrm{d}V, \qquad (3)$$

unde $\mathrm{d}V = \mathrm{d}S\ u_z \mathrm{d}t$ este variația de volum a gazului. Ciocnirea de perete fiind elastică, starea internă (deci și energia internă de rotație sau vibrație) a moleculelor nu se schimbă prin această ciocnire, însă conform teoremei

Scanned with OKEN Scanner

echipartiției energiei pe grade de libertate, prin ciocnirile intermoleculare, la echilibru termic, variația (3) a energiei cinetice de *translație* se va distribui uniform (în medie statistică) pe *toate* gradele de libertate, astfel încît (3) va reprezenta variația energiei cinetice *totale* E a moleculelor. Cum $E = iE_c/3$, vom avea:

$$dE = -\frac{2}{3} n \frac{m_0}{2} \overline{v^2} dV = -\frac{2}{i} E \frac{dV}{V}$$

sau

$$\frac{dE}{E} + \frac{2}{i} \frac{dV}{V} = 0, \quad d \ln(EV^{2/i}) = 0,$$

de unde

$$EV^{2/i} = \text{const.} \tag{4}$$

Cum însă

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{\overline{m_0 v^2}}{2} = \frac{2}{i} E, \tag{5}$$

rezultă legea transformării adiabatice:

$$pV^{\frac{i+2}{i}} = \text{const.}, \left(\gamma = \frac{i+2}{i} = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V}\right). \tag{6}$$

5.7.11. Alegem un sistem de coordonate sferice cu axa polară Oz perpendiculară pe perete. Fie distribuția izotropă (5.11b):

$$dn(v, \theta, \varphi) = n \frac{1}{4\pi} f(v)\, dv\, d\Omega, \int_0^\infty f(v)\, dv = 1. \tag{1}$$

Numărul de particule care ies prin orificiul S într-un timp dt și a căror viteză are modulul în intervalul $(v, v + dv)$ și direcția în unghiul solid elementar $d\Omega$, este egal cu numărul particulelor care umplu cilindrul din figură, cu aria bazei S, generatoarea $v\, dt$ și înălțimea $v \cos\theta\, dt$:

$$n \frac{1}{4\pi} f(v) dv \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \cdot Sv \cos\theta\, dt. \tag{2}$$

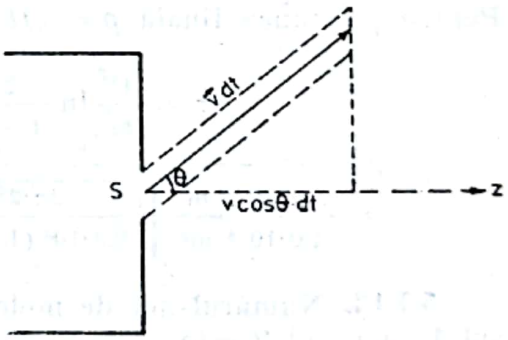


Fig. 5.7.11R

Împărțind cu dt și integrînd după v, găsim distribuția unghiulară cerută:

$$dN(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} Sn\, \bar{v} \cos\theta \sin\theta\, d\theta\, d\varphi. \tag{3}$$

Integrînd după φ (avem simetrie cilindrică), găsim distribuția după unghiul θ:

$$dN(\theta) = \frac{1}{2} Sn\, \bar{v} \cos\theta \sin\theta\, d\theta. \tag{4}$$

În sfîrșit, integrînd după θ ($0 \leqslant \theta \leqslant \pi/2$) găsim numărul de molecule care ies în unitatea de timp prin orificiul S (v. 5.7.8—4):

$$N_0 S = \frac{1}{4} n\bar{v} S. \tag{5}$$

Scanned with OKEN Scanner

5.7.12. Numărul moleculelor de aer care intră în vas prin orificiul S în timpul dt se obține din (5.78—3) sau (5.7.11—5):

$$\frac{1}{4} n\bar{v}S \ dt = \frac{1}{4}\frac{H}{kT}\bar{v}S \ dt, \ (H \ — \text{ presiunea atmosferică}).$$

În același timp, din vas iese afară numărul de molecule:

$$\frac{1}{4}\frac{p}{kT}\bar{v}S \ dt, \ (p \ — \text{ presiunea din vas}).$$

Creșterea numărului de molecule din vas va fi deci,

$$dN = \frac{1}{4}\frac{H-p}{kT}\bar{v}S \ dt,$$

de unde creșterea presiunii din vas:

$$dp = \frac{dN}{V}kT = \frac{1}{4}\frac{H-p}{V}S\bar{v} \ dt \text{ sau } \frac{dp}{H-p} = \frac{S\bar{v}}{4V}dt.$$

Integrăm,

$$\int_0^p \frac{dp}{H-p} = \frac{S\bar{v}}{4V}\int_0^t dt, \qquad \ln\frac{H}{H-p} = \frac{S\bar{v}}{4V}t,$$

de unde

$$p = H(1 - e^{-S\bar{v}t/4V}). \tag{1}$$

Pentru presiunea finală $p = qH$ corespunde timpul

$$\tau = \frac{4V}{S\bar{v}}\ln\frac{1}{1-q} = \frac{V}{S}\sqrt{\frac{2\pi\mu}{RT}}\ln\frac{1}{1-q} =$$

$$= \frac{1{,}00\cdot10^{-3}\ \text{m}^3}{1{,}0\cdot10^{-8}\ \text{m}^2}\sqrt{\frac{2\pi\cdot28{,}9\ \text{kg/kmol}}{8{,}3\cdot10^3\ \text{(J/kmol·K)}\cdot 300\text{K}}}\ln\frac{1}{1-0{,}50} = 14\ \text{min}.$$

5.7.13. Numărul net de molecule care trec în unitatea de timp din vasul 1 în vasul 2 este

$$\frac{1}{4}n_1\bar{v}_1S - \frac{1}{4}n_2\bar{v}_2S.$$

Deoarece în momentul inițial:

$$n_1\bar{v}_1 = \frac{p}{kT_1}\sqrt{\frac{8kT_1}{\pi m_0}} \qquad \frac{1}{\sqrt{T_1}} > \frac{1}{\sqrt{T_2}}, \ (T_1 < T_2),$$

gazul va curge din vasul rece spre cel cald, până când fluxurile de molecule se egalizează

$$\frac{1}{4}n_1\bar{v}_1S = \frac{1}{4}n_2\bar{v}_2S \text{ sau } \frac{N_1}{V_1}\sqrt{T_1} = \frac{N_2}{V_2}\sqrt{T_2}. \tag{1}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cum în momentul inițial:

$$p = \frac{N_1^0}{V_1} kT_1 = \frac{N_2^0}{V_2} kT_2 \text{ sau } \frac{N_1^0}{V_1} T_1 = \frac{N_2^0}{V_2} T_2$$

și numărul total de molecule este constant:

$$N_1^0 + N_2^0 = N_1 + N_2 = N,$$

masa de gaz, raportată la masa totală a gazului, care trece din vasul 1 (rece) în vasul 2 (cald) va fi

$$\frac{N_1^0 - N_1}{N} = \frac{1}{N}\left(\frac{NT_2/V_2}{T_1/V_1 + T_2/V_2} - \frac{N\sqrt{T_2}/V_2}{\sqrt{T_1}/V_1 + \sqrt{T_2}/V_2}\right) =$$

$$= \frac{(V_2/V_1)(T_2/T_1 - \sqrt{T_2/T_1})}{(V_2/V_1 + T_2/T_1)(V_2/V_1 + \sqrt{T_2/T_1})} = \frac{2(4-\sqrt{4})}{(2+4)(2+\sqrt{4})} = \frac{1}{6}.$$

5.7.14. Vom nota cu prim (') și secund ('') mărimile referitoare la gazul 1, respectiv 2. Creșterea în unitatea de timp a numărului de molecule din primul gaz în vasul 1, respectiv 2, va fi:

$$\frac{dN_1'}{dt} = \frac{1}{4} S\bar{v}'\left(\frac{N_2'}{V_2} - \frac{N_1'}{V_1}\right) = -\frac{dN_2'}{dt}.$$

Cum $N_1' + N_2' = N' = \text{const.}$, avem

$$\frac{dN_1'}{dt} = -\frac{1}{4}\frac{S\bar{v}'}{V_1V_2}(VN_1' - V_1N'), \qquad V = V_1 + V_2,$$

de unde integrînd cu condiția inițială $N_1'|_{t=0} = N'$,

$$\frac{dN_1'}{VN_1' - V_1N'} = -\frac{S\bar{v}'}{4V_1V_2}dt, \qquad \ln\frac{VN_1' - V_1N'}{V_2N'} = -\frac{S\bar{v}'}{4}\frac{V_1+V_2}{V_1V_2}t,$$

găsim: $N_1' = \frac{N'V_1}{V_1+V_2}\left(1 + \frac{V_2}{V_1}e^{-S\bar{v}'t/4\beta}\right), \quad \beta = \frac{V_1V_2}{V_1+V_2},$

$$N_2' = N' - N_1' = N'\frac{V_2}{V_1+V_2}(1 - e^{-S\bar{v}'t/4\beta}).$$

Analog, pentru gazul al doilea:

$$N_1'' = N''\frac{V_1}{V_1+V_2}(1 - e^{-S\bar{v}''t/4\beta}),$$

$$N_2'' = N''\frac{V_2}{V_1+V_2}\left(1 + \frac{V_1}{V_2}e^{-S\bar{v}''t/4\beta}\right). \qquad (2)$$

Scriem presiunile inițiale în cele două vase:

$$p_1^0 = \frac{N'}{V_1}kT, \quad p_2^0 = \frac{N''}{V_2}kT, \quad N' = \frac{p_1^0V_1}{kT}, \quad N'' = \frac{p_2^0V_2}{kT}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea în primul vas, respectiv al doilea, va fi:

$$p_1 = \frac{kT}{V_1}(N_1' + N_1'') = p_\infty + \frac{V_2}{V_1+V_2}(p_1^0\, e^{-S\bar{v}'t/4\beta} - p_2^0\, e^{-S\bar{v}''t/4\beta}),$$

$$p_2 = \frac{kT}{V_2}(N_2' + N_2'') = p_\infty - \frac{V_1}{V_1+V_2}(p_1^0 e^{-S\bar{v}'t/4\beta} - p_2^0 e^{-S\bar{v}''t/4\beta}), \qquad (3)$$

$$p_\infty = \frac{p_1^0 V_1 + p_2^0 V_2}{V_1+V_2},\ \beta = \frac{V_1 V_2}{V_1+V_2}.$$

Pentru $t = 0$ regăsim presiunile inițiale $p_{1,2}^0$, iar pentru $t \to \infty$ găsim p_∞.

5.8. FORMULA BAROMETRICĂ

5.8.1.

$$p = p_0 e^{-\mu g h/RT} =$$

$$= 760 \text{ torr } \exp\left(-29\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\cdot 9{,}8\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\cdot 3{,}0\cdot 10^3 \text{ m}\cdot \frac{1}{8{,}3\cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol}\cdot\text{K}}\cdot 280 \text{ K}}\right) =$$

$$= 760 \text{ torr}\cdot\exp(-0{,}367) = 526 \text{ torr},$$

$$p' = p_0 e^{\mu g h'/RT} = 1\,070 \text{ torr} = 1{,}41 \text{ atm}.$$

În cazul atmosferei din hidrogen:

$$p = 740 \text{ torr},\ p' = 780 \text{ torr}.$$

5.8.2. a) $0{,}5\,\rho_0 = \rho_0 e^{-\mu g h/RT}$, $h = \frac{RT}{\mu g}\ln 2 =$

$$= \frac{8{,}3\cdot 10^3 (\text{J/kmol}\cdot\text{K})\cdot 273 \text{ K}}{29 (\text{kg/kmol})\cdot 9{,}8 \text{ m/s}^2}\cdot 0{,}693 = 5{,}5 \text{ km},$$

$$2\rho_0 = \rho_0 e^{-\mu g h/RT},\ h = -5{,}5 \text{ km}.$$

b) $\frac{1}{e}\rho_0 = \rho_0 e^{-\mu g h/RT}$, $h = \frac{RT}{\mu g} = 8{,}0$ km, respectiv $-8{,}0$ km.

5.8.3. 1) Conform formulei barometrice:

$$p = p_0 e^{-m_0 g h/kT} = p_0 e^{-\mu g h/RT},$$

de unde

$$h' = \frac{RT_0}{\mu g}\ln\frac{p_0}{p'} = \frac{8{,}3\cdot 10^3 \text{ (J/kmol}\cdot\text{K)}\cdot 273 \text{ K}}{28{,}9 \text{ (kg/kmol)}\cdot 9{,}8 \text{ m/s}^2}\cdot 2{,}3 \lg\frac{1}{0{,}75} = 2{,}3 \text{ km}.$$

$$p' = qp_0,\ p = p_0 e^{-\mu g h/RT},\ \frac{p'}{p} = q e^{\mu g h/RT} =$$

$$= 0{,}75 \exp\frac{28{,}9 \text{ (kg/kmol)}\cdot 9{,}8 \text{ (m/s}^2)\cdot 10\cdot 10^3 \text{ m}}{8{,}3\cdot 10^3 \text{ (J/kmol}\cdot\text{K)}\cdot 273 \text{ K}} = 0{,}75\, e^{1{,}25} = 0{,}75\cdot 3{,}49 = 2{,}62.$$

2) $\rho' = \frac{p'\mu}{RT'}$, $\rho = \frac{p\mu}{RT}$, $\frac{\rho'}{\rho} = \frac{T}{T'}\frac{p'}{p} = \frac{253}{293}\cdot 2{,}62 = 2{,}26.$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru calculul presiunilor, am considerat temperatura medie a atmosferei, iar pentru calculul densităților, am ținut seama de diferența de temperatură din interior și exterior.

3) În acest caz, rezultatele se schimbă substanțial:

$$h'_{H_2} = \frac{RT_0}{\mu_{H_2} g} \ln \frac{p_0}{p} = h'_a \frac{\mu_a}{\mu_{H_2}} = 2{,}3 \text{ km} \cdot \frac{28{,}9}{2{,}0} = 33{,}2 \text{ km};$$

$$\left(\frac{p'}{p}\right)_{H_2} = \left(\frac{p'}{p}\right)_{aer} e^{(\mu_{H_2} - \mu_a) gh/RT_0} = 2{,}62 \cdot e^{-1{,}16} = \frac{2{,}62}{3{,}20} = 0{,}82;$$

$$\left(\frac{\rho'}{\rho}\right)_{H_2} = \left(\frac{\rho'}{\rho}\right)_a e^{(\mu_{H_2} - \mu_a) gh/RT_0} = 2{,}26 \cdot \frac{1}{3{,}20} = 0{,}71.$$

5.8.4. $p = p_0 e^{-\mu gh/RT}$. Prin logaritmare și diferențiere, trecînd apoi la erori, obținem

$$2\frac{\Delta p}{p} = \frac{\mu g}{RT}\Delta h + \frac{\mu gh}{RT^2}\Delta T.$$

$$1)\ \Delta h = 2\frac{RT}{\mu g}\frac{\Delta p}{p} = 2 \cdot \frac{8{,}3 \cdot 10^3 \text{ (J/kmol·K)} \cdot 290 \text{ K}}{29 \text{ (kg/kmol)} \cdot 9{,}8 \text{ m/s}^2} \frac{0{,}1}{700} \sim 2{,}4 \text{ m}.$$

$$2)\ \Delta h = h\frac{\Delta T}{T} = 3 \cdot 10^3 \text{ m} \frac{1}{290} \sim 10 \text{ m}.$$

5.8.5. $n_1/n_2 = (n_1/n_2)_0\ e^{gh(\mu_2 - \mu_1)/RT}$,

crește conținutul de gaz mai ușor față de cel mai greu;

$$h = \frac{RT \ln 2}{g(\mu_2 - \mu_1)} = \frac{8{,}3 \cdot 10^3 \text{ (J/kmol·K)} \cdot 280 \text{ K} \cdot 0{,}693}{9{,}8 \text{ (m/s}^2\text{)} (44 - 2{,}0) \text{ kg/kmol}} = 3{,}92 \text{ km}.$$

5.8.6. $\rho = p\mu/RT$, $\rho(y) = \rho_0\ e^{-\mu gy/RT} = \rho_0 e^{-\rho_0 gy/p_0}$,

$$dm = \rho S\ dy = \rho_0 S e^{-\rho_0 gy/p_0}\, dy,$$

$$m = \int_0^h \rho_0 S e^{-\rho_0 gy/p_0}\, dy = \frac{Sp_0}{g}(1 - e^{-\rho_0 gh/p_0}) =$$

$$= \frac{1{,}00 \text{ m}^2 \cdot 1{,}00 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2}{9{,}8 \text{ m/s}^2}\left[1 - \exp\left(-1{,}30 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times\right.\right.$$

$$\left.\left. \times 9{,}8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot \frac{1{,}00 \cdot 10^3 \text{ m}}{1{,}00 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2}\right)\right] = 1{,}2 \text{ t}.$$

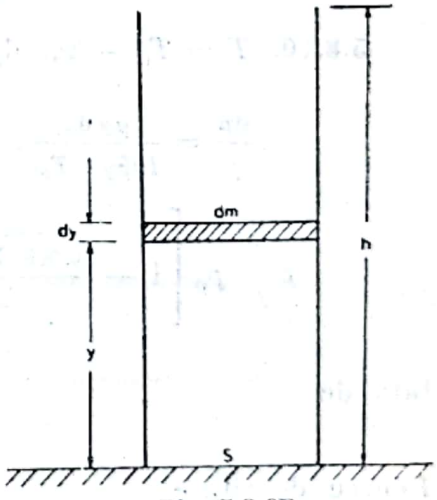


Fig. 5.8.6R

Greutatea coloanei infinite ($h \to \infty$):

$$G_{tot} = Sp_0 = 1{,}00 \cdot 10^5 \text{ N} = 10{,}2 \text{ tf}.$$

5.8.7. $y_{cm} = \int y\, dm : \int dm = \int_0^\infty y S\rho_0 e^{-\mu gy/RT}\, dy : \int_0^\infty S\rho_0 e^{-\mu gy/RT}\, dy =$

$$= \int_0^\infty y e^{-\alpha y}\, dy : \int_0^\infty e^{-\alpha y}\, dy = -\frac{d}{d\alpha} \ln \int_0^\infty e^{-\alpha y}\, dy = -\frac{d}{d\alpha} \ln \frac{1}{\alpha} =$$

$$= \frac{d}{d\alpha} \ln \alpha = \frac{1}{\alpha} = \frac{RT}{\mu g}$$ (a se revedea teorema derivării sub semnul integralei)

Scanned with OKEN Scanner

și într-adevăr la această înălțime

$$p = p_0 e^{-\mu g y_{cm}/RT} = p_0/e \text{ și la fel pentru } \rho.$$

5.8.8. $\varepsilon_p = m_0 g h_{min} = \frac{3}{2} kT$, $h_{min} = 3RT/2\,\mu g$,

$$q = \int_{h_{min}}^{\infty} e^{-\mu g h/RT}\,dh : \int_0^{\infty} e^{-\mu g h/RT}\,dh = e^{-\mu g h/RT}\Big|_{h_{min}}^{\infty} : e^{-\mu g h/RT}\Big|_0^{\infty} = e^{-3/2} =$$
$$= 22{,}3\%.$$

5.8.9. Folosind rezultatul de la problema 5.6.12, putem scrie pentru fracțiunea cerută:

$$q = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\varepsilon_p}{kT}}\,e^{-\varepsilon_p/kT} - \Phi\left(\sqrt{\varepsilon_p/kT}\right),\ \varepsilon_p = m_0 g R_0.$$

(R_0 — raza Pământului).

În cazul aplicației numerice:

$$\frac{\varepsilon_p}{kT} = \frac{\mu g R_0}{RT} = \frac{29\ (\text{kg/kmol})\cdot 9{,}8\ (\text{m/s}^2)\cdot 6{,}4\cdot 10^6\ \text{m}}{8{,}3\cdot 10^3 (\text{J/kmol}\cdot\text{K})\cdot 273\ \text{K}} = 800 \gg 1,$$

de aceea, aproximativ, $\Phi(\infty) = 1$,

$$q \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\varepsilon_p}{kT}}\,e^{-\varepsilon_p/kT} = 32\cdot e^{-800} \sim 10^{-346} \text{ pentru aer,}$$

respectiv $\sim 10^{-23}$ pentru hidrogen
(sînt fracțiuni cu totul infime).

5.8.10. $T = T_0 - \beta y$, $dp = -\rho g\,dy = -\frac{p\mu g\,dy}{R(T_0 - \beta y)}$,

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu g\,dy}{R(\beta y - T_0)},\quad p = p_0(1 - \beta h/T_0)^{\mu g/\beta R},\ h < T_0/\beta,$$

$$p = p_0\left[1 - \frac{6{,}0(\text{K/km})\cdot 2{,}9\ \text{km}}{290\ \text{K}}\right]^{\frac{29\ (\text{kg/kmol})\cdot 9{,}8\ \text{m/s}^2}{6{,}0\cdot 10^{-3}\ (\text{K/m})\cdot 8{,}3\cdot 10^3\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}}} =$$
$$= p_0\cdot 0{,}94^{5{,}7} = 0{,}72\ p_0$$

față de

$$p_0 e^{-\mu g h/RT} = 0{,}70\ p_0.$$

Pentru densitate

$$\rho = \frac{p}{RT} = \rho_0(1 - \beta h/T_0)^{\mu g/\beta R - 1} = \rho_0\frac{0{,}72}{0{,}94} = 0{,}765\ \rho_0$$

față de

$$\rho_0 e^{-\mu g h/RT} = 0{,}70\ \rho_0.$$

Densitatea scade mai puternic decît presiunea, datorită scăderii temperaturii.

Scanned with OKEN Scanner

5.9. DISTRIBUȚIA BOLTZMANNIANĂ

5.9.1. Particulele în suspensie formează un „gaz" a cărui distribuție în înălțime, în cîmpul gravitațional, este dată de distribuția Boltzmann:

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}, \quad \varepsilon_p = m_0 g h(1 - \rho_0/\rho), \tag{1}$$

unde am ținut seama și de forța arhimedică din partea fluidului.
Conform problemei:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \frac{N_A m_0 g(1 - \rho_0/\rho)(h_2 - h_1)}{RT}, \tag{2}$$

de unde numărul lui Avogadro:

$$N_A = \frac{RT \ln(n_1/n_2)}{\frac{1}{6}\pi d^3(\rho - \rho_0) g(h_2 - h_1)} = \tag{3}$$

$$= \frac{8{,}3\cdot 10^3 \text{ (J/kmol·K)}\cdot 293 \text{ K}\cdot \ln 2}{\frac{1}{6}\pi\cdot 0{,}30^3\cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ (1,2 − 1,0)}\cdot 10^3 \text{ (kg/m}^3)\cdot 9{,}8 \text{ (m/s}^2)\cdot 1{,}00\cdot 10^{-4} \text{ m}} \cong$$

$$\cong 6{,}1\cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}.$$

5.9.2. Elementul de masă $dm = \rho S\, dx$ descrie un cerc de rază x, deci are o accelerație centripetă $x\omega^2$ produsă de forța $S\, dp$, dată de diferența de presiune:

$$dF = S\, dp = dm\cdot a = \rho S\, dx\cdot x\omega^2; \quad \rho = \frac{\mu p}{RT},$$

$$\int_H^p \frac{dp}{p} = \int_0^x \frac{\mu\omega^2}{RT} x\, dx, \quad p = H e^{\mu\omega^2 x^2/2RT}.$$

La capătul închis ($x = l$):

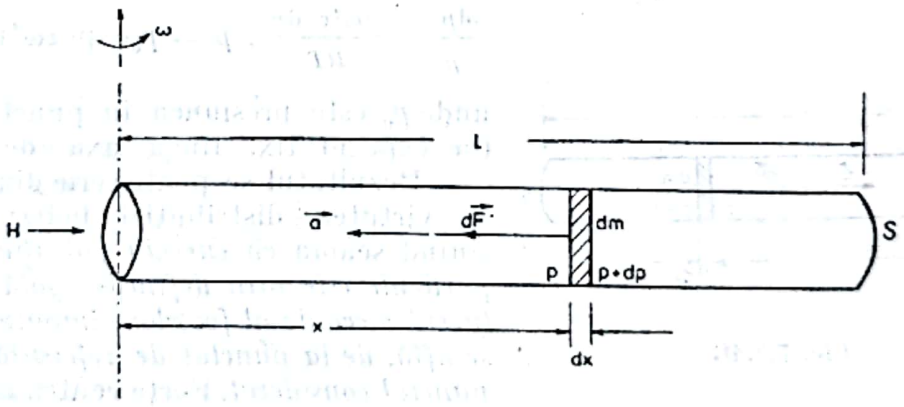


Fig. 5.9.2R

$$p = He^{\mu\omega^2 l^2/2RT} = 760 \text{ torr} \exp\left(29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\cdot 4\pi^2\cdot 10^2 \text{ s}^{-2} \frac{1{,}00^2 \text{ m}^2}{2\cdot 8{,}3\cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol·K}}\cdot 290\text{K}}\right) =$$

$$= 760\cdot e^{0{,}024} \cong 760(1 + 0{,}024) = 780 \text{ torr}.$$

$$(e^x \cong 1 + x, \text{ dacă } |x| \ll 1).$$

Scanned with OKEN Scanner

5.9.3. Elementul de masă $dm = \rho S\, dx$ descrie uniform un cerc, deci are acceleraţie centripetă $x\omega^2$ produsă de forţa $S\, dp$, dată de diferenţa de presiune,

$$S\, dp = \rho S\, dx \cdot x\omega^2, \text{ dar } \rho = \mu p/RT,$$

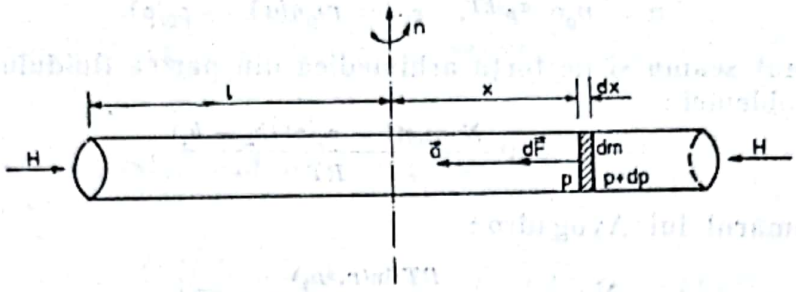


Fig. 5.9.3R

$$\int_H^p \frac{dp}{p} = \int_l^x \frac{\mu\omega^2}{RT} x\, dx; \quad p = H \exp \frac{\mu\omega^2}{2RT}(x^2 - l^2).$$

În centrul tubului

$$p_0 = p(0) = H \exp(-\mu\omega^2 l^2/2RT) =$$

$$= 760 \text{ torr} \cdot \exp\left[-\frac{29 \text{ (kg/kmol)} \cdot 4\pi^2 \cdot 20^2 \text{ s}^{-2} \cdot 1{,}00^2 \text{ m}^2}{2 \cdot 8{,}3 \cdot 10^3 \text{ (J/kmol·K)} \cdot 290 \text{ K}}\right] =$$

$$= 760 \cdot \exp(-0{,}095) = 690 \text{ torr}.$$

5.9.4. Conform figurii, elementul de masă $dm = S\, dx$, fiind în mişcare de rotaţie are acceleraţia centripetă $x\omega^2$, deci este supus la forţa centripetă $dm \cdot x\omega^2$ dată de diferenţa de presiune, $dF = S\, dp = dm \cdot x\omega^2$,

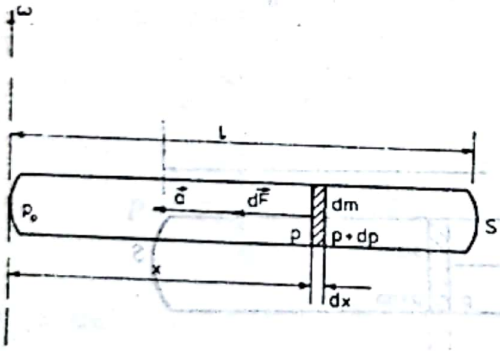


Fig. 5.9.4R

$$S\, dp = \rho S\, dx \cdot x\omega^2; \text{ dar } \rho = p\mu/RT, \text{ deci}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu\omega^2 x\, dx}{RT}, \quad p = p_0 \exp(\mu\omega^2 x^2/2RT),$$

unde p_0 este presiunea în punctul $x = 0$ (la capătul fix, lîngă axa de rotaţie).

Rezultatul se poate scrie dintr-o dată în virtutea distribuţiei boltzmanniene, ţinînd seama că *energia potenţială a unei particule este prin definiţie egală cu minus lucrul mecanic al forţelor cîmpului în care se află, de la punctul de referinţă pînă la punctul considerat*. Forţa centripetă pentru o moleculă este $m_0 a = m_0 \cdot x\omega^2$ şi pentru o deplasare dx, dezvoltă lucrul mecanic $-m_0 x\omega^2 dx$, deci energia potenţială căutată este

$$\varepsilon_p = -\int_0^x -m_0\omega^2 x\, dx = \frac{1}{2} m_0 \omega^2 x^2.$$

Cum $m_0/k = \mu/R$, rezultă imediat formula presiunii obţinută mai sus.

Pentru densitate rezultă atunci

$$\rho = \rho_0 \exp(\mu\omega^2 x^2/2RT).$$

Masa conținută în tub:

$$m = \int S\rho\, dx = S\rho_0 \int_0^l \exp(\mu\omega^2 x^2/2RT)dx.$$

Să evaluăm exponentul funcției exponențiale în cazurile obișnuite ($nl \sim 20$ m/s):

$$\frac{\mu\omega^2 l^2}{2RT} \sim \frac{30\ (\text{kg/kmol})\cdot 4\pi^2\cdot 20^2\ \text{m}^2/\text{s}^2}{2\cdot 8{,}3\cdot 10^3\ (\text{J/kmol}\cdot\text{K})\cdot 300\ \text{K}} \sim 0{,}1.$$

Dacă exponentul este cel puțin cu un ordin (10) mai mic decît unitatea, se poate folosi dezvoltarea în serie a funcției exponențiale pentru a efectua integrala de mai sus:

$$m = \rho_0 Sl\left(1 + \frac{\mu\omega^2 l^2}{6RT}\right) = \frac{p_0\mu}{RT} Sl\left(1 + \frac{\mu\omega^2 l^2}{6RT}\right).$$

Dar în condițiile inițiale, $m = p_i V\mu/RT$, de unde

$$p_0\left(1 + \frac{\mu\omega^2 l^2}{6RT}\right) = p_i, \quad p_0 \cong p_i\left(1 - \frac{\mu\omega^2 l^2}{6RT}\right),$$

$$p_l \cong p_0\left(1 + \frac{\mu\omega^2 l^2}{2RT}\right) \cong p_i\left(1 + \frac{\mu\omega^2 l^2}{3RT}\right),$$

$$\Delta p = p_l - p_0 = p_i \frac{\mu\omega^2 l^2}{2RT}, \quad \frac{\Delta p}{p_i} = \frac{\mu\omega^2 l^2}{2RT}.$$

În cazul numeric considerat:

$$\Delta p = 760\ \text{torr} \cdot \frac{29\ (\text{kg/kmol})\cdot 4\pi^2\cdot 20^2\ \text{s}^{-2}\cdot 1{,}00^2\ \text{m}^2}{2\cdot 8{,}3\cdot 10^3\ (\text{J/kmol}\cdot\text{K})\cdot 290\ \text{K}} = 760\cdot 0{,}095\ \text{torr} = 722\ \text{torr},$$

$$\frac{\Delta p}{p} = 9{,}5\%.$$

5.9.5. Dacă tubul este adus încet din repaus pînă la turația cerută, temperatura aerului din tub va rămîne practic constantă, egală cu temperatura mediului ambiant.

Dacă nu s-ar produce distribuția boltzmanniană, presiunea ar fi, — conform transformării Boyle-Mariotte: $p' = Hl_0/l$. Suprapunînd distribuția boltzmanniană (v. problema precedentă), picătura de mercur va fi supusă la forța rezultantă:

$$S\left[H - p'\left(1 + \frac{\mu\omega^2 l^2}{3RT}\right)\right] = m\cdot l\omega^2,$$

de unde

$$\omega^2 = \frac{l/l_0 - 1}{\frac{ml^2}{SHl_0} + \frac{\mu l^2}{3RT}}.$$

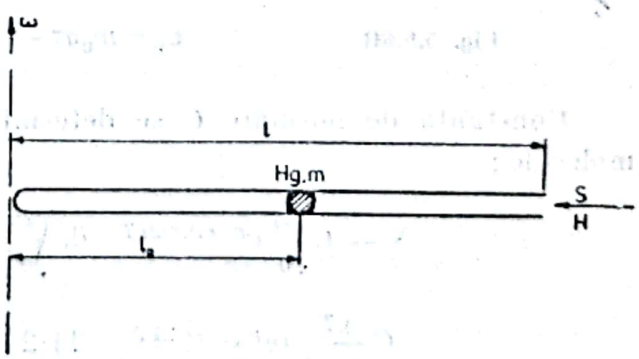


Fig. 5.9.5t

Calculăm separat termenii:

$$\frac{\mu l^2}{3RT} = \frac{29(\text{kg/kmol})\cdot 0{,}50^2\ \text{m}^2}{3\cdot 8{,}3\cdot 10^3\ (\text{J/kmol}\cdot\text{K})\cdot 290\ \text{K}} = 1{,}0\cdot 10^{-6}\ \text{s}^2,$$

$$\frac{ml^2}{SHl_0} = \frac{0{,}50\cdot 10^{-3}\ \text{kg}\cdot 0{,}50^2\ \text{m}^2}{5{,}0\cdot 10^{-6}\ \text{m}^2\cdot 1{,}013\cdot 10^5\ (\text{N/m}^2)\cdot 0{,}25\ \text{m}} \cong 1{,}0\cdot 10^{-3}\ \text{s}^2.$$

Prin urmare, efectul distribuției boltzmanniene se poate neglija:

$$\omega \cong \sqrt{(l/l_0 - 1)SHl_0/ml^2} = 31{,}6\ \text{s}^{-1},\ n = 300\ \text{rot/min}.$$

Dacă tubul este adus rapid în rotație, gazul se va destinde adiabatic; presiunea finală va fi mai mică:

$$p'_{\text{ad}} = H(l_0/l)^\gamma,$$

$$\omega_{\text{ad}} = \sqrt{\frac{l}{l_0}[1 - (l_0/l)^\gamma]SHl_0/ml^2} = 35{,}3\ \text{s}^{-1} > \omega_{\text{izot}}.$$

5.9.6. 1) Conform formulei (5.20), *distribuția după viteze și coordonate se descompune în produsul dintre distribuția maxwelliană după viteze și distribuția după coordonate.* Vom calcula pe aceasta din urmă. Alegem un sistem de coordonate cilindrice cu axa Oz verticală în sus, de-a lungul axei cilindrului. Numărul de molecule care au coordonatele în intervalul infinitezimal $(r, r+\mathrm{d}r)$, $(\varphi, \varphi+\mathrm{d}\varphi)$, $(z, z+\mathrm{d}z)$ este

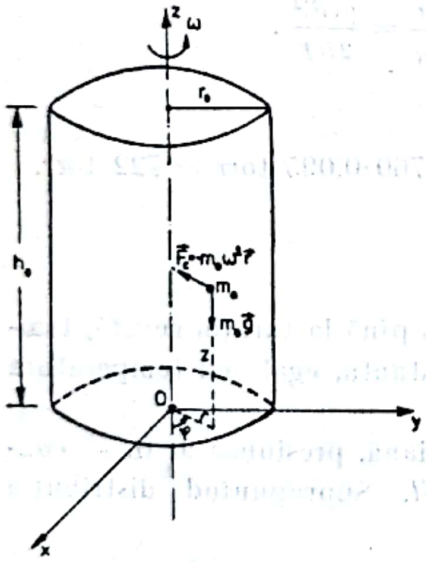


Fig. 5.9.6R

$$\mathrm{d}N(r, \varphi, z) = C\ \mathrm{e}^{-\varepsilon_p/kT} r\ \mathrm{d}r\ \mathrm{d}\varphi\ \mathrm{d}z, \qquad (1)$$

unde C este constanta de normare. Energia potențială ε_p a moleculei se compune din energia potențială m_0gz în cîmpul gravitațional terestru și din energia potențială în cîmpul forței centrifuge. *Prin definiție, energia potențială este egală cu minus lucrul mecanic efectuat de forțele cîmpului pentru a deplasa particula.* În cazul nostru

$$\varepsilon_p = m_0gz - \int_0^r m_0\omega^2 r\ \mathrm{d}r = m_0gz - \frac{1}{2}m_0\omega^2 r^2. \qquad (2)$$

Constanta de normare C se determină calculînd numărul total N de molecule:

$$N = C\int_0^{r_0} \mathrm{e}^{m_0\omega^2 r^2/2kT} r\ \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{h_0} \mathrm{e}^{-m_0gz/kT}\ \mathrm{d}z =$$

$$= C\frac{kT}{m_0\omega^2}(\mathrm{e}^{m_0\omega^2 r_0^2/2kT} - 1)\cdot 2\pi\cdot\frac{kT}{m_0g}(1 - \mathrm{e}^{-m_0gh_0/kT}).$$

Scanned with OKEN Scanner

Distribuţia are simetrie cilindrică, astfel încît integrînd (1) după φ, găsim numărul de molecule care au coordonata verticală z în intervalul $(z,\ z + \mathrm{d}z)$ şi coordonata radială r în intervalul $(r,\ r + \mathrm{d}r)$:

$$\mathrm{d}N(r,\ z) = \frac{Ng(m_0\omega/kT)^2}{(1-\mathrm{e}^{-m_0gh_0/kT})(\mathrm{e}^{m_0\omega^2r_0^2/2kT}-1)}\,\mathrm{e}^{m_0\omega^2r^2/2kT}\,\mathrm{e}^{-m_0gz/kT}\,r\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}z =$$

$$= \frac{N}{V}\,\frac{m_0gh_0}{kT}\,\frac{m_0\omega^2r_0^2}{2kT}\,\frac{\exp\dfrac{m_0\omega^2r^2/2 - m_0gz}{kT}}{(\mathrm{e}^{m_0\omega^2r_0^2/2kT}-1)(1-\mathrm{e}^{-m_0gh_0/kT})}\,2\pi r\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}z \qquad (3)$$

sau pentru concentraţia moleculelor:

$$n(r,\ z) = \frac{N}{V}\,\frac{m_0gh_0}{kT}\,\frac{m_0\omega^2r_0^2}{2kT}\,\frac{\exp\dfrac{m_0\omega^2r^2/2 - m_0gz}{kT}}{(\mathrm{e}^{m_0\omega^2r_0^2/2kT}-1)(1-\mathrm{e}^{-m_0gh_0/kT})} =$$

$$= n_0\,\exp\frac{m_0\omega^2r^2/2 - m_0gz}{kT}, \qquad (3)$$

unde n_0 este concentraţia moleculelor în punctul $z = r = 0$.

Cazuri particulare. *a*) În absenţa cîmpului gravitaţional:

$$\mathrm{d}N(r) = N\,\frac{m_0\omega^2}{kT}\,\frac{\mathrm{e}^{m_0\omega^2r^2/2kT}}{\mathrm{e}^{m_0\omega^2r_0^2/2kT}-1}\,r\,\mathrm{d}r \qquad (4)$$

sau pentru concentraţia moleculelor:

$$n(r) = \frac{N}{V}\,\frac{m_0\omega^2r_0^2}{2kT}\,\frac{\mathrm{e}^{m_0\omega^2r^2/2kT}}{\mathrm{e}^{m_0\omega^2r_0^2/2kT}-1} = n_0\mathrm{e}^{m_0\omega^2r^2/2kT}. \qquad (4')$$

b) În absenţa rotaţiei:

$$\mathrm{d}N(z) = N\,\frac{m_0g}{kT}\,\frac{\mathrm{e}^{-m_0gz/kT}}{1-\mathrm{e}^{-m_0gh_0/kT}}\,\mathrm{d}z \qquad (5)$$

sau pentru concentraţia moleculelor:

$$n(z) = \frac{N}{V}\,\frac{m_0gh_0}{kT}\,\frac{\mathrm{e}^{-m_0gz/kT}}{1-\mathrm{e}^{-m_0gh_0/kT}} = n_0\mathrm{e}^{-m_0gz/kT}, \qquad (5')$$

unde n_0 este concentraţia moleculelor la nivelul $z = 0$.

2) Distribuţia densităţii se obţine imediat înmulţind concentraţia moleculelor cu masa m_0 a unei molecule ($\rho = nm_0$):

$$\rho(r,\ z) = \frac{m}{V}\,\frac{m_0gh_0}{kT}\,\frac{m_0\omega^2r_0^2}{2kT}\,\frac{\exp\dfrac{m_0\omega^2r^2/2 - m_0gz}{kT}}{(1-\mathrm{e}^{-m_0gh_0/kT})(\mathrm{e}^{m_0\omega^2r_0^2/2kT}-1)} =$$

$$= \rho_0\,\exp\frac{m_0\omega^2r^2/2 - m_0gz}{kT}. \qquad (6)$$

Scanned with OKEN Scanner

În absența cîmpului gravitațional:

$$\rho(r) = \frac{m}{V}\,\frac{m_0\omega^2 r_0}{2kT}\,\frac{e^{m_0\omega^2 r^2/2kT}}{e^{m_0\omega^2 r_0^2/2kT}-1} = \rho_0 e^{m_0\omega^2 r^2/2kT}. \tag{7}$$

În absența rotației:

$$\rho(z) = \frac{m}{V}\,\frac{m_0 g h_0}{kT}\,\frac{e^{-m_0 g z/kT}}{1-e^{-m_0 g h_0/kT}} = \rho_0 e^{-m_0 g z/kT}. \tag{8}$$

3) Energia gazului se compune din energia cinetică $U_c = N\frac{i}{2}kT$ care se obține din distribuția după viteze, multiplicată cu energia cinetică a moleculei și integrată, în concordanță cu teorema echipartiției energiei cinetice pe grade de libertate, și din energia potențială:

$$U_p = \int \varepsilon_p(r,z)\,dN(r,z) = \int\left(-\frac{1}{2}m_0\omega^2 r^2\right)dN(r) + \int m_0 g z\,dN(z) =$$

$$= N\,\frac{m_0\omega^2/kT}{e^{m_0\omega^2 r_0^2/2kT}-1}\int_0^{r_0} e^{m_0\omega^2 r^2/2kT}(-m_0\omega^2 r^2/2)r\,dr +$$

$$+ N\,\frac{m_0 g/kT}{1-e^{-m_0 g h_0/kT}}\int_0^{h_0} e^{-m_0 g z/kT} m_0 g z\,dz. \tag{9}$$

Facem schimbarea de variabile:

$$x = m_0\omega^2 r^2/2kT, \qquad y = m_0 g z/kT; \tag{10}$$

$$U_p = \frac{NkT}{1-e^{x_0}}\int_0^{x_0} e^x x\,dx + \frac{NkT}{1-e^{-y_0}}\int_0^{y_0} e^{-y} y\,dy; \tag{11}$$

$$\int x e^x dx = e^x(x-1) + C, \quad \int x e^{-x} dx = -e^{-x}(x+1) + C, \tag{12}$$

astfel încît:

$$U_p = NkT - N\,\frac{m_0\omega^2 r_0^2/2}{1-e^{-m_0\omega^2 r_0^2/2kT}} + NkT - N\,\frac{m_0 g h_0}{e^{m_0 g h_0/kT}-1}. \tag{13}$$

În condiții obișnuite:

$$\frac{1}{2}m_0\omega^2 r_0^2 \ll kT \text{ și } m_0 g h_0 \ll kT, \tag{14}$$

de exemplu,

$$\frac{1}{2}\cdot 100\,\frac{kg}{kmol}\cdot 4\pi^2\cdot 30^2\,s^{-2}\cdot 0{,}2^2\,m^2 = 7\cdot 10^4\,J/kmol \ll$$

$$\ll 8{,}3\cdot 10^3\,\frac{J}{kmol\cdot K}\cdot 300\,K = 2{,}5\cdot 10^6\,\frac{J}{kmol}, \tag{14'}$$

$$100\,\frac{kg}{kmol}\cdot 9{,}8\,\frac{m}{s^2}\cdot 100\,m = 10^5\,\frac{J}{kmol} \ll 2{,}5\cdot 10^6\,\frac{J}{kmol},$$

Scanned with OKEN Scanner

astfel încît folosind dezvoltările în serie

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots + \frac{x^n}{n!} + \ldots,$$

$$(1 + x)^r = 1 + rx + \frac{r(r-1)}{2!}x^2 + \frac{r(r-1)(r-2)}{3!}x^3 + \ldots, \qquad (15)$$

dacă $|x| < 1$, r — număr real ;

$$\frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{x}\left(1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + \ldots\right); \quad \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x}\left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + \ldots\right),$$

obţinem

$$U_p = -\frac{1}{4}Nm_0\omega^2 r_0^2 - \frac{1}{48}N\frac{(m_0\omega^2 r_0^2)^2}{kT} + \frac{1}{2}Nm_0 g h_0 - \frac{1}{12}N\frac{(m_0 g h_0)^2}{kT}. \qquad (16)$$

4) Prin definiţie, căldura molară la volum constant este

$$C_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{i}{2}R + R\left[1 + \left(\frac{m_0\omega^2 r_0^2}{4kT}\right)\frac{1}{\operatorname{sh}^2\dfrac{m_0\omega^2 r_0^2}{4kT}}\right] +$$

$$+ R\left[1 - \left(\frac{m_0 g h_0}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2\dfrac{m_0 g h_0}{2kT}}\right], \qquad (17)$$

unde am introdus sinusul hiperbolic

$$\operatorname{sh} x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}.$$

În cazul aproximaţiei (14), obţinem din (16) :

$$C_V = \frac{i}{2}R + \frac{R}{48}\left(\frac{m_0\omega^2 r_0^2}{kT}\right)^2 + \frac{R}{12}\left(\frac{m_0 g h_0}{kT}\right)^2. \qquad (18)$$

5.9.7. Distribuţia particulelor este dată de distribuţia boltzmanniană (5.9.6—3′) :

$$n(r, z) = n_0 \exp\frac{m\omega^2 r^2/2 - mgz}{kT}.$$

Conform condiţiilor problemei :

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\frac{\mu\omega^2(r_2^2 - r_1^2)}{2RT},$$

de unde

$$\mu = \frac{2RT\ln(n_2/n_1)}{\omega^2(r_2^2 - r_1^2)}.$$

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 6

FENOMENE DE TRANSPORT ÎN GAZE

6.1. DRUMUL LIBER MEDIU

6.1.1. $\bar{\lambda} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi \cdot 2{,}3^2 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{m}^2 \cdot 67 \cdot 10^3\,\mathrm{m}^{-3}} = 6{,}4 \cdot 10^{10}$ km (față de un an-lumină $= 9{,}5 \cdot 10^{12}$ km).

6.1.2. $z = \sqrt{2}\pi\sigma^2 \bar{v} n = \sqrt{2}\pi\sigma^2 \cdot 2\sqrt{\dfrac{2RT}{\pi\mu}} \cdot \dfrac{p}{kT} = 4\sqrt{\pi}\, N_A \dfrac{\sigma^2 p}{\sqrt{\mu RT}} =$

$$= 4\sqrt{\pi} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol}^{-1} \cdot \frac{3{,}0^2 \cdot 10^{-20}\ \mathrm{m}^2 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5\ \mathrm{N/m}^2}{\sqrt{28\ \dfrac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kmol}} \cdot 8{,}31 \cdot 10^3\ \dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{kmol \cdot K}} \cdot 273\ \mathrm{K}}} = 4{,}9 \cdot 10^9\ \mathrm{s}^{-1},$$

$$\tau = \frac{1}{z} = \frac{1}{4{,}9 \cdot 10^9\ \mathrm{s}^{-1}} = 2{,}2 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{s}.$$

6.1.3. $\bar{\lambda} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n} = \dfrac{\mu V}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 m N_A} = \dfrac{32\ (\mathrm{kg/kmol}) \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m}^3}{\sqrt{2}\pi \cdot 2{,}9^2 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{m}^2 \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-3}\mathrm{kg} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}\,\mathrm{kmol}^{-1}} =$

$$= 0{,}143\ \mu\mathrm{m}.$$

6.1.4. $\rho = \dfrac{\mu}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 \lambda N_A} = \dfrac{4{,}0\ \mathrm{kg/kmol}}{\sqrt{2}\pi \cdot 1{,}9^2 \cdot 10^{-20}\ \mathrm{m}^2 \cdot 0{,}10 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol}^{-1}} =$

$$= 0{,}415\ \mathrm{g/m}^3.$$

6.1.5. Distanța medie dintre molecule $d = \sqrt[3]{V/N} = n^{-1/3}$, de aceea

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n} = \frac{d^3}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2} = \frac{3{,}1^3 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{m}^3}{\sqrt{2}\,\pi \cdot 3{,}1^2 \cdot 10^{-20}\ \mathrm{m}^2} = 7{,}0 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m}.$$

Deoarece în gaze $d > \sigma$, rezultă imediat $\bar{\lambda} > \dfrac{\sigma}{\sqrt{2}\,\pi} = 0{,}226\sigma$.

6.1.6. $\bar{\lambda} = \dfrac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 p} = \lambda_0 \dfrac{T}{T_0} \dfrac{p_0}{p} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{m}\ \dfrac{373}{273}\ \dfrac{1{,}0}{0{,}10} = 14 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{m}$;

$$\tau = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} = \bar{\lambda}\sqrt{\frac{\pi\mu}{8RT}} = 14 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{m}\sqrt{\frac{\pi \cdot 17\ \mathrm{kg/kmol}}{8 \cdot 8{,}3 \cdot 10^3\ \ (\mathrm{J/kmol \cdot K}) \cdot 373\ \mathrm{K}}} = 2{,}1\ \mathrm{ns}.$$

6.1.7. $Z = \dfrac{1}{2} zn = \dfrac{1}{2} \cdot \sqrt{2}\pi\sigma^2\, \bar{v}\, n^2 = \dfrac{1}{2}\sqrt{2}\pi\,\sigma^2 \sqrt{\dfrac{8RT}{\pi\mu}} \dfrac{\rho^2}{\mu^2} N_A^2 =$

$$= 2\sqrt{\frac{\pi RT}{\mu}}\left(\frac{\sigma\rho N_A}{\mu}\right)^2 = 2\sqrt{\frac{\pi 8{,}3 \cdot 10^3\ (\mathrm{J/kmol \cdot K}) \cdot 290\ \mathrm{K}}{29\ \mathrm{kg/kmol}}} \times$$

$$\times\left(\frac{3{,}0 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m} \cdot 1{,}22\ \mathrm{kg \cdot m}^{-3} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol}^{-1}}{29\ \mathrm{kg/kmol}}\right)^2 = 0{,}59 \cdot 10^{35}\ \mathrm{s}^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-3}.$$

Scanned with OKEN Scanner

6.1.8. $Z = \frac{1}{2} zN = \frac{1}{2}\sqrt{2}\pi\,\sigma^2\,\bar{v}\,nN = 2V\left(\frac{\sigma p}{kT}\right)^2\sqrt{\frac{\pi RT}{\mu}} =$

$= 2\cdot 1{,}00\cdot 10^{-3}\ \mathrm{m}^3\left(\frac{2{,}9\cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}\cdot 1{,}00\cdot 10^{5}\ \mathrm{N/m^2}}{1{,}38\cdot 10^{-23}\ \mathrm{(J/K)}\cdot 300\ \mathrm{K}}\right)^2 \times$

$\times\sqrt{\frac{\pi\cdot 8{,}3\cdot 10^{3}\ \mathrm{(J/kmol\cdot K)}\cdot 300\ \mathrm{K}}{40\ \mathrm{kg/kmol}}} = 4{,}33\cdot 10^{31}\ \mathrm{s^{-1}}.$

6.1.9. $z = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{v_T}{\bar{\lambda}}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} = \frac{500\ \mathrm{m/s}}{1{,}0\cdot 10^{-7}\ \mathrm{m}}\sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 4{,}62\cdot 10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}.$

6.1.10. $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p}$, $v_T^2 = \frac{3kT}{m_0} = 3\sqrt{2}\pi\,\sigma^2\,p\bar{\lambda}N_A\frac{1}{\mu} = 3\sqrt{2}\pi\cdot 3{,}3^2\cdot 10^{-20}\mathrm{m}^2\times$

$\times 0{,}10\cdot 1{,}013\cdot 10^{5}\ \mathrm{(N/m^2)}\cdot 1{,}0\cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}\mathrm{kmol^{-1}}\cdot\frac{1}{44\ \mathrm{kg/kmol}} =$

$= 20{,}1\cdot 10^{4}\ \mathrm{m^2/s^2},\ v_T = 448\ \mathrm{m/s};$

$T = \sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\bar{\lambda}p\frac{1}{k} = \sqrt{2}\,\pi\cdot 3{,}3^2\cdot 10^{-20}\mathrm{m}^2\cdot 1{,}0\cdot 10^{-6}\mathrm{m}\cdot 0{,}10\cdot 1{,}013\cdot 10^{5}\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m^2}}\times$

$\times\frac{1}{1{,}38\cdot 10^{-23}\ \mathrm{J/K}} = 350\ \mathrm{K} = 77^{\circ}\mathrm{C}.$

6.1.11. 1) $v_T = \sqrt{\frac{3\pi}{8}}\cdot\bar{v}$, $z = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\frac{v_T}{\bar{\lambda}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\frac{500\ \mathrm{m/s}}{5{,}0\cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}} =$

$= 9{,}2\cdot 10^{7}\ \mathrm{s^{-1}}.$

2) $p = \frac{1}{3}\rho\,\overline{v^2} = \frac{1}{3}\cdot 2{,}4\cdot 10^{-2}\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^3}}\cdot 5{,}00^2\cdot 10^{4}\frac{\mathrm{m^2}}{\mathrm{s^2}} = 2{,}0\cdot 10^{3}\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m^2}}.$

3) $\bar{\lambda} = \frac{\mu}{\sqrt{2}\pi N_A\sigma^2\rho}$, $\sigma = \sqrt{\frac{\mu}{\sqrt{2}\,\pi N_A\bar{\lambda}\rho}} =$

$= \sqrt{\frac{28{,}9\ \mathrm{kg/kmol}}{\sqrt{2}\,\pi\cdot 6{,}022\cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol^{-1}}\cdot 5{,}0\cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}\cdot 2{,}4\cdot 10^{-2}\ \mathrm{kg/m^3}}} = 3{,}0\ \text{Å}.$

6.1.12. $\bar{\lambda}\sim d\cong 10\ \mathrm{cm}$, $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p}$,

$p < \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 d} = \frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\ \mathrm{(J/K)}\cdot 290\ \mathrm{K}}{\sqrt{2}\pi\cdot 3{,}0^2\cdot 10^{-20}\ \mathrm{m^2}\cdot 0{,}10\ \mathrm{m}} = 0{,}10\ \mathrm{N/m^2} = 0{,}75\cdot 10^{-3}\ \mathrm{torr}.$

6.1.13. $\bar{\lambda} > d$, $n < \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 d} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\cdot 3{,}0^2\cdot 10^{-20}\ \mathrm{m^2}\cdot 0{,}10\ \mathrm{m}} = 2{,}5\cdot 10^{19}\ \mathrm{m^{-3}};$

$p = nkT < \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 d} = 0{,}10\ \mathrm{N/m^2} = 0{,}75\cdot 10^{-3}\ \mathrm{torr}.$

$\rho = nm_0 < \frac{\mu}{\sqrt{2}\pi N_A\sigma^2 d} = 1{,}2\cdot 10^{-6}\ \mathrm{kg/m^3}.$

Scanned with OKEN Scanner

6.1.14. 1) În procesul izocor ($V = \text{const}$):

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N} = \text{const},$$

$$z = \sqrt{2}\pi\,\sigma^2 n\,\bar{v} = 4\sigma^2 n\sqrt{\frac{\pi kT}{m_0}} = 4\sigma^2\sqrt{\frac{\pi np}{m_0}} \sim \sqrt{T} \sim \sqrt{p}.$$

2) În procesul izobar ($p = \text{const}$):

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N} \sim T \sim V,$$

$$z = \frac{4\sqrt{\pi}\,\sigma^2 p}{\sqrt{m_0 kT}} = 4\sigma^2\sqrt{\frac{\pi Np}{m_0 V}} \sim \frac{1}{\sqrt{T}} \sim \frac{1}{\sqrt{V}}.$$

3) În procesul izoterm ($T = \text{const}$):

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N} \sim \frac{1}{p} \sim V,$$

$$z = \frac{4\sqrt{\pi}\,\sigma^2 p}{\sqrt{m_0 kT}} = 4\sigma^2\sqrt{\frac{\pi kT}{m_0}} \cdot \frac{N}{V} \sim p \sim \frac{1}{V}.$$

4) În procesul adiabatic:

$$pV^\gamma = \text{const sau } TV^{\gamma-1} = \text{const sau } Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const} = C,$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} = C\frac{kp^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} \sim \frac{1}{p^{1/\gamma}} \sim V \sim \frac{1}{T^{\frac{1}{\gamma-1}}},$$

$$z = \frac{4\sqrt{\pi}\,\sigma^2 p}{\sqrt{m_0 kT}} = \frac{4\sqrt{\pi}\,\sigma^2}{\sqrt{C}}\,\frac{p}{\sqrt{m_0 k}\cdot p^{\frac{\gamma-1}{2\gamma}}} \sim p^{\frac{\gamma+1}{2\gamma}} \sim \frac{1}{V^{\frac{\gamma+1}{2}}} \sim T^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}.$$

6.1.15. Viteza sunetului în gaze ideale:

$$c = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\gamma\frac{RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{\gamma}{3}}\cdot v_T < v_T.$$

Pentru gaze monoatomice, $\gamma = 5/3$, deci $c = 0{,}75\,v_T$; pentru gaze biatomice (aer), $\gamma = 7/5$, deci $c = 0{,}68\,v_T$; pentru gaze poliatomice, c se apropie de $0{,}6\,v_T$; în orice caz

$$c > \frac{1}{\sqrt{3}}v_T = 0{,}58\,v_T, \text{ deci } 0{,}58\,v_T < c \leqslant 0{,}75\,v_T.$$

Cînd lungimea de undă a sunetului este comparabilă cu sau mai mică decît drumul liber mediu al moleculelor, procesul de propagare a sunetului nu mai este adiabatic și apare o absorbție puternică a sunetului (a se interpreta experiențele cu o sonerie într-un balon în care se face treptat vid).

Scanned with OKEN Scanner

6.1.16. În unitatea de timp, o moleculă suferă în medie z ciocniri, deci într-un timp infinitezimal dt, ea va suferi $z\,dt$ ciocniri:

$$z\,dt = z\frac{dx}{\bar{v}} = \frac{dx}{\bar{\lambda}}, \qquad (1)$$

unde $dx = \bar{v}\,dt$ este distanța parcursă (în medie) de moleculă în timpul dt. Atunci numărul total de molecule care au drumul liber x, adică parcurg distanța x fără ciocniri și suferă ciocniri în intervalul $(x, x + dx)$, va fi egal cu numărul total existent de molecule $N(x)$ care au parcurs această distanță x fără ciocniri, înmulțit cu numărul (1) de ciocniri suferite de o moleculă în intervalul dx:

$$dN(x) = -N(x)\frac{dx}{\bar{\lambda}}. \qquad (1)$$

unde $-dN(x)$ este descreșterea numărului de molecule $N(x)$ care au parcurs distanța x fără ciocniri (de aceea este pus semnul minus).

Prin integrare, obținem

$$N(x) = C\,e^{-x/\bar{\lambda}}, \quad (C = \text{const}). \qquad (2)$$

Acesta este numărul de molecule care au parcurs distanța x fără ciocniri. Evident, pentru $x = 0$, trebuie să obținem numărul total N de molecule, deci din (2) rezultă constanta $C = N$, astfel încît (2) devine:

$$N(x) = N\,e^{-x/\bar{\lambda}} \text{ sau } \frac{N(x)}{N} = e^{-x/\bar{\lambda}}. \qquad (3)$$

În cazul problemei noastre:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 p} = \frac{1{,}38\cdot10^{-23}\ (\text{J/K})\cdot290\ \text{K}}{\sqrt{2}\,\pi\cdot3{,}0^2\cdot10^{-20}\ \text{m}^2\cdot1{,}0\cdot10^{-3}\cdot133{,}3\ \text{N/m}^2} = 7{,}5\ \text{cm},$$

$$q = e^{-x/\bar{\lambda}} = e^{-10/7{,}5} = e^{-1{,}33} = 0{,}26 = 26\%.$$

6.2. COEFICIENȚII DE TRANSPORT

6.2.1. 1) Într-un proces izocor ($V = \text{const}$):

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\cdot2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n} = \frac{2}{3\pi}\frac{V}{N\sigma^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m_0}} =$$

$$= \frac{2}{3\sigma^2}\left(\frac{V}{\pi N}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{p}{m_0}} \sim \sqrt{T} \sim \sqrt{p}, \qquad (1)$$

$$\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho = \frac{1}{3}\cdot2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n}\cdot nm_0 = \frac{2}{3}\frac{\sqrt{m_0 kT}}{\pi\sqrt{\pi}\,\sigma^2} =$$

$$= \frac{2}{3\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{m_0 pV}{\pi N}} \sim \sqrt{T} \sim \sqrt{p}, \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\varkappa = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho c_V (1 + 9/2i) = \eta c_V (1 + 9/2i) = \eta \frac{ik}{2m_0}\left(1 + \frac{9}{2i}\right) =$$

$$= \frac{i}{3}\frac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m_0}}\left(1 + \frac{9}{2i}\right) = \frac{i}{3}\frac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{pV}{\pi m}}\left(1 + \frac{9}{2i}\right) \sim \sqrt{T} \sim \sqrt{p}. \quad (3)$$

2) Într-un proces izobar ($p = \text{const}$):

$$D = \frac{2}{3\sigma^2 p\sqrt{m_0}}\left(\frac{kT}{\pi}\right)^{3/2} = \frac{2}{3\sigma^2}\left(\frac{V}{\pi N}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{p}{m_0}} \sim T^{3/2} \sim V^{3/2}, \quad (4)$$

$$\eta = \frac{2\sqrt{m_0 kT}}{3\pi\sqrt{\pi}\sigma^2} = \frac{2}{3\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{m_0 pV}{\pi N}} \sim \sqrt{T} \sim \sqrt{V}, \quad (5)$$

$$\varkappa = \frac{i}{3}\frac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m_0}}\left(1 + \frac{9}{2i}\right) = \frac{i}{3}\frac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{pV}{\pi m}}\left(1 + \frac{9}{2i}\right) \sim \sqrt{T} \sim \sqrt{V}. \quad (6)$$

3) Într-un proces izoterm ($T = \text{const}$):

$$D = \frac{2}{3\sigma^2\sqrt{m_0}}\left(\frac{kT}{\pi}\right)^{3/2}\frac{1}{p} = \frac{2}{3\pi\sigma^2}\frac{V}{N}\sqrt{\frac{kT}{\pi m_0}} \sim \frac{1}{p} \sim V, \quad (7)$$

$$\eta = \frac{2}{3\pi}\sqrt{\frac{m_0 kT}{\pi\sigma}} = \text{const}, \quad (8)$$

$$\varkappa = \frac{i}{3}\frac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m_0}}\left(1 + \frac{9}{2i}\right) = \text{const}. \quad (9)$$

4) Într-un proces adiabatic:

$$pV^\gamma = \text{const sau } TV^{\gamma-1} = \text{const} = C \text{ sau } Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}; \quad (10)$$

$$D = \frac{2V}{3\pi N\sigma^2}\sqrt{\frac{k}{\pi m_0}} \cdot \frac{\sqrt{C}}{V^{\frac{\gamma-1}{2}}} \sim V^{\frac{3-\gamma}{2}} \sim \frac{1}{p^{\frac{3-\gamma}{2\gamma}}} \sim \frac{1}{T^{\frac{3-\gamma}{2(\gamma-1)}}}, \quad (11)$$

$$\eta = \frac{2}{3}\frac{\sqrt{m_0 kT}}{\pi\sqrt{\pi}\sigma^2} \sim \sqrt{T} \sim \frac{1}{V^{\frac{\gamma-1}{2}}} \sim p^{\frac{\gamma-1}{2\gamma}}, \quad (12)$$

$$\varkappa = \frac{ik}{3\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m_0}}\left(1 + \frac{9}{2i}\right) \sim \sqrt{T} \sim \frac{1}{V^{\frac{\gamma-1}{2}}} \sim p^{\frac{\gamma-1}{2\gamma}}. \quad (13)$$

Viscozitatea și conductivitatea termică ale unui gaz ideal neultrarefiat depind numai de temperatură ca $\sqrt{T}$.

6.2.2. 1) $\frac{D_1}{D_2} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2}\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2$. (1)

Scanned with OKEN Scanner

2)
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{D_1}{D_2}\frac{\rho_1}{\rho_2} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2, \tag{2}$$

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}\frac{c_{V1}}{c_{V2}}\frac{2i_1+9}{2i_2+9} = \frac{i_1}{i_2}\sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2\frac{2i_1+9}{2i_2+9}. \tag{3}$$

6.3. DIFUZIA

6.3.1. $\bar{\lambda} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\cdot 4\cdot 4\cdot 10^{-24}\ \mathrm{m^2}\cdot 10^{21}\ \mathrm{m^{-3}}} = 44\ \mathrm{m},$

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8\cdot 8{,}3\cdot 10^3\ (\mathrm{J/kmol\cdot K})\cdot 10^7\ \mathrm{K}}{\pi\cdot 2\ \mathrm{kg/kmol}}}\cdot 44\ \mathrm{m} =$$

$$= 4{,}77\cdot 10^6\ \mathrm{m^2/s}.$$

6.3.2. $D = \dfrac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} = \dfrac{2kT}{3\pi\sigma^2 p}\sqrt{\dfrac{RT}{\pi\mu}} =$

$$= \frac{2}{3\pi}\frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\cdot 273\ \mathrm{K}}{2{,}0^2\cdot 10^{-20}\ \mathrm{m^2}\cdot 1{,}013\cdot 10^5\ \mathrm{N/m^2}}\sqrt{\frac{8{,}31\cdot 10^3\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kmol\cdot K}}\cdot 273\ \mathrm{K}}{\pi\cdot 4{,}0\ \mathrm{kg/kmol}}} =$$

$$= 0{,}85\cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^2/s}.$$

6.3.3. $D = \dfrac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} = \dfrac{2}{3}\bar{\lambda}\sqrt{\dfrac{2RT}{\pi\mu}} =$

$$= \frac{2}{3}\cdot 1{,}00\cdot 10^{-7}\ \mathrm{m}\sqrt{\frac{2\cdot 8{,}31\cdot 10^3\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kmol\cdot K}}\cdot 300\ \mathrm{K}}{\pi\cdot 28{,}0\ \mathrm{kg/kmol}}} = 1{,}59\cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^2/s},$$

$$m = -D\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}Sl = -1{,}59\cdot 10^{-5}\frac{\mathrm{m^2}}{\mathrm{s}}\cdot 1{,}26\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^4}}\cdot 1{,}00\cdot 10^{-2}\ \mathrm{m^2}\cdot 10{,}0\ \mathrm{s} =$$

$$= -2{,}00\cdot 10^{-6}\ \mathrm{kg} = -2{,}00\ \mathrm{mg}.$$

6.3.4. Tubul fiind gros și scurt, atît timp cît $\bar{\lambda} \ll d$, putem scrie:

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = D\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}x}S = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\frac{\rho}{l}\frac{\pi d^2}{4} = \frac{\sqrt{\mu RT}}{6\sqrt{\pi}N_A\sigma^2}\frac{d^3}{l} =$$

$$= \frac{\sqrt{29\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{kmol}}\cdot 8{,}3\cdot 10^3\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kmol\cdot K}}\cdot 290\ \mathrm{K}}}{6\sqrt{\pi}\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol^{-1}}\cdot 3{,}0^2\cdot 10^{-20}\ \mathrm{m^2}}\cdot\frac{1{,}0^3\cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^3}}{1{,}5\cdot 10^{-2}\ \mathrm{m}} = 0{,}10\ \mathrm{mg/s}.$$

Scanned with OKEN Scanner

6.4. VISCOZITATEA

6.4.1. $\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho = \frac{2}{3\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{kTm_0}{\pi}}$, $T_2 = T_1\frac{\mu_1}{\mu_2}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^4 =$

$= 290\ \text{K}\,\frac{2{,}0}{28}\left(\frac{3{,}1}{2{,}3}\right)^4 = 68{,}3\ \text{K} = -205°\text{C}.$

6.4.2. 1) $\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho = D\rho = D\frac{\mu}{V_m}$, de unde ($\rho = \mu/V_m$):

$$D = \frac{\eta}{\mu}V_m = \frac{16{,}8\cdot10^{-4}\ \text{kg/m·s}}{28\ \text{kg/kmol}}\cdot 22{,}41\ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} = 13{,}5\cdot10^{-6}\ \text{m}^2/\text{s}.$$

2) $\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho = \frac{1}{3}\cdot 2\sqrt{\frac{2RT}{\pi\mu}}\cdot\bar{\lambda}\cdot\frac{p\mu}{RT}$, de unde ($V_m = RT/p$):

$$\bar{\lambda} = \frac{3}{2}\frac{\eta}{p}\sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu}} = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{\eta V_m}{\sqrt{\mu RT}} =$$

$$= \frac{3}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{16{,}8\cdot10^{-6}\ \frac{\text{kg}}{\text{m·s}}\cdot 22{,}4\ \text{m}^3/\text{kmol}}{\sqrt{28\ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\cdot 8{,}31\cdot10^3\ \frac{\text{J}}{\text{kmol·K}}\cdot 273\text{K}}} = 0{,}89\cdot10^{-7}\ \text{m}.$$

3) $\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho = \frac{1}{3}\cdot 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n}\cdot nm_0,$

de unde

$$\sigma = \sqrt{\frac{2}{3\pi\eta}}\sqrt[4]{\frac{\mu kT}{\pi N_A}} =$$

$$= \sqrt{\frac{2}{3\pi\cdot 16{,}8\cdot10^{-6}\ \text{kg/m·s}}}\cdot\sqrt[4]{\frac{28\ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\cdot 1{,}38\cdot10^{-23}\ \frac{\text{J}}{\text{K}}\cdot 273\ \text{K}}{\pi\cdot 6{,}022\cdot10^{26}\ \text{kmol}^{-1}}} = 3{,}3\,\text{Å}.$$

6.4.3. $D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$, $\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho = D\rho = Dnm_0$,

de unde

$$n = \frac{\eta}{m_0 D} = N_A\frac{\eta}{\mu D} = 6{,}02\cdot10^{26}\ \text{kmol}^{-1}\ \frac{8{,}5\cdot10^{-6}\ \text{N·s/m}^2}{2{,}0\ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\cdot 1{,}42\cdot10^{-4}\ \frac{\text{m}^2}{\text{s}}} = 1{,}8\cdot10^{25}\ \text{m}^{-3}.$$

6.4.4. $\eta = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho = \frac{2\sqrt{\mu RT}}{3\pi^{3/2}N_A\sigma^2} =$

$$= \frac{2\sqrt{29\ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}\cdot 8{,}3\cdot10^3\ \frac{\text{J}}{\text{kmol·K}}\cdot 273\ \text{K}}}{3\pi^{3/2}\cdot 3{,}0^2\cdot10^{-20}\ \text{m}^2\cdot 6{,}02\cdot10^{26}\ \text{kmol}^{-1}} = 1{,}8\cdot10^{-5}\ \text{kg/m·s}.$$

$$f = \eta\frac{du}{dy} \cong \eta\frac{u}{d} = 1{,}8\cdot10^{-5}\ \frac{\text{kg}}{\text{m·s}}\ \frac{360}{3{,}6}\ \frac{\text{m}}{\text{s}}\ \frac{1}{4{,}0\cdot10^{-2}\ \text{m}} = 0{,}045\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 4{,}6\ \frac{\text{gf}}{\text{m}^2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

6.4.5. Considerăm curgerea laminară vîscoasă a fluidului și $\bar{\lambda} \ll d$. Alegem un sistem de coordonate cilindrice și delimităm un cilindru de fluid de rază x. În regim staționar, forța de frecare repartizată pe suprafața acestui cilindru va fi echilibrată de forța care rezultă din diferența presiunilor pe cele două baze :

$$-\eta \frac{du}{dx} 2\pi x l = (p_1 - p_2)\pi x^2, \qquad du = \frac{p_2 - p_1}{2\eta l} x\, dx.$$

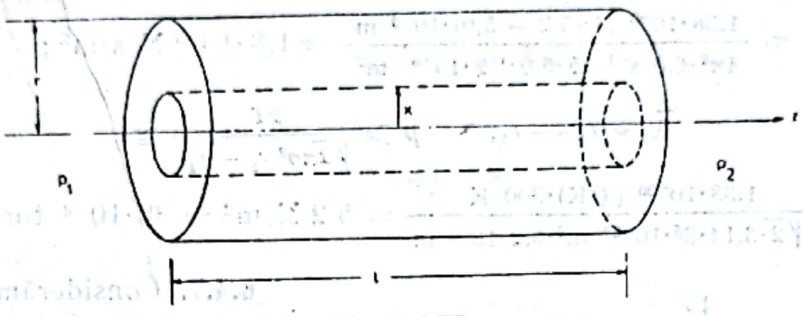


Fig. 6.4.5R

Viteza fluidului la perete fiind nulă, obținem prin integrare

$$u = \frac{p_1 - p_2}{4\eta l}(r^2 - x^2), \tag{1}$$

adică o distribuție radială parabolică a vitezei de scurgere a fluidului (mediată de fapt pe lungimea capilarului).

Pentru lichide rezultă debitul în volum (legea lui Poiseuille) :

$$\frac{dV}{dt} = \int_0^r u \cdot 2\pi x\, dx = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8\eta l}. \tag{2}$$

Pentru gaze, luînd densitatea medie în capilar, găsim debitul în masă :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi r^4 \mu (p_1^2 - p_2^2)}{16 RT \eta l} = \frac{\pi d^4 \mu (p_1^2 - p_2^2)}{256 RT \eta l}. \tag{3}$$

În cazul cînd $\bar{\lambda}$ devine comparabil cu dimensiunile capilarului, debitul este dat de formula :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2\pi\mu}{RT}} \cdot \frac{d^3}{l}(p_1 - p_2). \tag{4}$$

Egalînd (3) cu variația masei de gaz din vas care rezultă din ecuația gazelor perfecte, obținem :

$$\frac{\pi d^4 \mu (p^2 - H^2) dt}{256 RT \eta l} = -\frac{\mu V\, dp}{RT}, \quad d \ln \frac{p + H}{p - H} = \frac{\pi d^4 H\, dt}{128 \eta l V},$$

de unde prin integrare obținem

$$\eta = \frac{\pi d^4 H \tau}{128 l V} \cdot \frac{1}{\ln \frac{p_2 + H}{p_2 - H} \cdot \frac{p_1 - H}{p_1 + H}},$$

$$\eta = \frac{3{,}14 \cdot (1{,}00 \cdot 10^{-4})^4\ \text{m}^4 \cdot 735 \cdot 133{,}3\ (\text{N/m}^2) \cdot 22 \cdot 60\ \text{s}}{128 \cdot 0{,}10\ \text{m} \cdot 1{,}00 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot 2{,}3 \lg \frac{(1\,350 + 735)(1\,600 - 735)}{(1\,350 - 735)(1\,600 + 735)}} = 14 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}},$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\sigma = \sqrt{\frac{2}{3\pi\eta}}\sqrt[4]{\frac{\mu kT}{\pi N_A}} = \sqrt[4]{\frac{4\mu kT}{9\pi^3\eta^2 N_A}} =$$

$$= \sqrt[4]{\frac{4\cdot 44(\text{kg/kmol})\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\ (\text{J/K})\cdot 298\ \text{K}}{9\cdot 3{,}14^3\cdot 14^2\cdot 10^{-12}\ (\text{kg}^2/\text{m}^2\cdot\text{s}^2)\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}\ \text{kmol}^{-1}}} = 3{,}8\cdot 10^{-10}\ \text{m} = 3{,}8\ \text{Å}.$$

6.4.6. $F = \eta\frac{\Delta u}{\Delta r}S = \eta\frac{2\pi\nu r_2}{r_2 - r_1}\cdot 2\pi r_1 h,\quad \eta = \frac{F(r_2 - r_1)}{4\pi^2\nu h r_1 r_2} =$

$$= \frac{1{,}38\cdot 10^{-3}\ \text{N}\cdot(5{,}2 - 5{,}0)\cdot 10^{-2}\ \text{m}}{4\pi^2\cdot 6{,}0\ \text{s}^{-1}\cdot 25\cdot 5{,}0\cdot 5{,}2\cdot 10^{-6}\ \text{m}^3} = 1{,}8\cdot 10^{-5}\ \text{N}\cdot\text{s/m}^2;$$

$$\bar{\lambda} \sim r_2 - r_1, \qquad p > \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2(r_2 - r_1)} \cong$$

$$\cong \frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\ (\text{J/K})\cdot 300\ \text{K}}{\sqrt{2}\cdot 3{,}14\cdot 3^2\cdot 10^{-20}\ \text{m}^2\cdot 0{,}2\cdot 10^{-2}\ \text{m}} = 5{,}2\ \text{N/m}^2 = 39\cdot 10^{-3}\ \text{torr}.$$

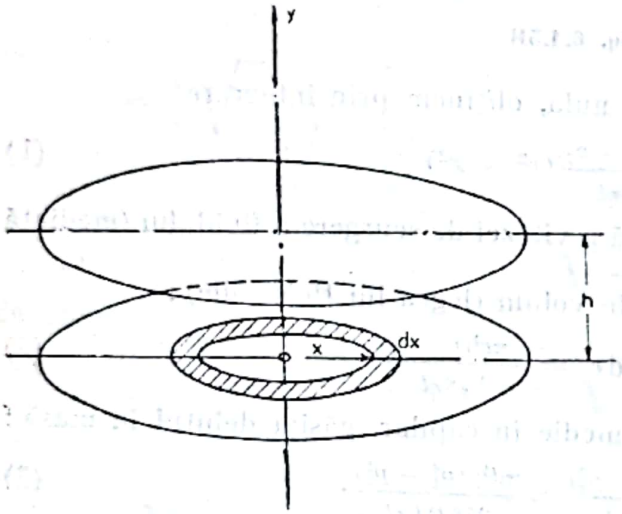


Fig. 6.4.7R

6.4.7. Considerăm un domeniu inelar infinitezimal, de rază x și grosime dx. Forța de frecare ce se exercită pe suprafața acestui inel va fi:

$$dF = \eta\frac{du}{dy}dS = \eta\frac{\omega x}{h}2\pi x\ dx,$$

iar momentul acestei forțe:

$$dM = x\ dF = \frac{2\pi\eta\omega}{h}x^3\ dx.$$

Prin integrare obținem:

$$M = \frac{\pi\eta\omega r^4}{2h} = C\varphi, \qquad (1)$$

de unde

$$\varphi = \frac{\pi\eta\omega r^4}{2hC} = \frac{3{,}14\cdot 1{,}8\cdot 10^{-5}(\text{kg/m}\cdot\text{s})\cdot 50\ \text{s}^{-1}\cdot 1{,}00^4\cdot 10^{-4}\ \text{m}^4}{2\cdot 1{,}0\cdot 10^{-2}\ \text{m}\cdot 1{,}0\cdot 10^{-5}\ \text{N}\cdot\text{m/rad}} = 1{,}4\ \text{rad} = 81°.$$

Viscozitatea începe să depindă de presiune cînd $\bar{\lambda} \sim h$, adică pentru presiuni:

$$p < \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 h} = \frac{\bar{v}^2\mu}{8\sqrt{2}\sigma^2 h N_A} =$$

$$= \frac{450^2(\text{m}^2/\text{s}^2)\cdot 29\ \text{kg/kmol}}{8\sqrt{2}\cdot 3{,}0^2\cdot 10^{-20}\ \text{m}^2\cdot 1{,}0\cdot 10^{-2}\ \text{m}\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}\text{kmol}^{-1}} \sim 1\ \text{N/m}^2 \sim 10^{-2}\ \text{torr}.$$

În cazul aerului ultrarafiat, numărul moleculelor care lovesc în unitatea de timp aria domeniului inelar $(x,\ x + dx)$ situat pe discul inferior este, conform formulei (5.7.2—4):

$$dN = \frac{1}{4}n\bar{v}\cdot 2\pi x\ dx.$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste molecule vor prelua un impuls $m_0\omega x$ de la discul inferior, pe care îl vor transmite discului superior. Prin urmare, forţa care va rezulta din această variaţie de impuls va fi:

$$dF = dN \cdot m_0\omega x = \frac{\pi}{2} nm_0\omega\bar{v}x^2\,dx$$

şi momentul ei, $dM = x\,dF$, integrat, va da momentul total, care va fi egalat de momentul de torsiune $C\varphi'$:

$$M = \frac{\pi}{2} nm_0\omega\,\bar{v}\,\frac{r^4}{4} = C\varphi', \qquad (2)$$

de unde

$$\varphi' = \frac{\pi}{8C} nm_0\omega\bar{v}r^4$$

sau în funcţie de unghiul φ:

$$\varphi' = \frac{hnm_0\bar{v}}{4\eta}\varphi = \frac{2hp}{\pi\eta\bar{v}}\varphi = \frac{2\cdot1{,}0\cdot10^{-2}\ \text{m}\cdot1{,}0\cdot133{,}3\ (\text{N/m}^2)\cdot81^\circ}{3{,}14\cdot1{,}8\cdot18^{-5}\ (\text{kg/m}\cdot\text{s})\cdot450\ \text{m/s}} \cong 50'.$$

6.4.8. Din rezolvarea problemei precedente rezultă:

$$M \cong 2\cdot\frac{\pi\eta r^4}{2r}\omega = \pi\,\eta\,r^3\,\omega = 2\,Ib\omega, \qquad (1)$$

$b = \pi\,\eta\,r^3/2I$ — coeficient de amortizare.

Pe de altă parte, perioada de înjumătăţire a amplitudinii:

$$\tau = \frac{\ln 2}{b} = \frac{2I\ln 2}{\pi\eta R^3},$$

de unde

$$\eta = \frac{2I\ln 2}{\pi\tau r^3} = \frac{2\cdot1{,}12\cdot10^{-6}\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot0{,}693}{3{,}14\cdot208\ \text{s}\cdot5{,}0^3\cdot10^{-6}\text{m}^3} = 1{,}9\cdot10^{-5}\ \text{kg/m}\cdot\text{s}.$$

Viscozitatea începe să depindă de presiune cînd $\bar{\lambda} \sim r$ sau

$$p \sim \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 r} = \frac{1{,}38\cdot10^{-23}\ (\text{J/K})\cdot290\ \text{K}}{\sqrt{2}\cdot3{,}14\cdot2{,}0^2\cdot10^{-20}\ \text{m}^2\cdot5{,}0\cdot10^{-2}\ \text{m}} = 0{,}45\ \text{N/m}^2 = 3{,}4\cdot10^{-3}\ \text{torr}.$$

Din rezolvarea problemei precedente:

$$M \cong 2\cdot\frac{\pi}{2} nm_0\ \bar{v}\,\frac{r^4}{4}\omega = 2Ib\omega,$$

$$b = \frac{r^4 p}{2I}\sqrt{\frac{\pi\mu}{2RT}} \text{ — coeficient de amortizare.}$$

$$p = \frac{\ln 2}{\tau}\,\frac{2I}{r^4}\sqrt{\frac{2RT}{\pi\mu}} = \frac{0{,}693}{8{,}0\cdot60\ \text{s}}\ \frac{2\cdot1{,}12\cdot10^{-6}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2}{5{,}0^4\cdot10^{-8}\ \text{m}^4}\times$$

$$\times\sqrt{\frac{2\cdot8{,}3\cdot10^3\ (\text{J/kmol}\cdot\text{K})\cdot290\ \text{K}}{3{,}14\cdot4{,}0\ \text{kg/ kmol}}} = 0{,}32\ \text{N/m}^2.$$

Scanned with OKEN Scanner

6.4.9. Viteza maximă se atinge atunci cînd forța de frecare Stockes este echilibrată de greutatea picăturii:

$$f = 3\pi\eta\, vd = mg\,(1 - \rho_0/\rho) \cong mg = \rho\,\frac{\pi d^3}{6}\,g \qquad (1)$$

(am ținut seama de forța arhimedică din partea fluidului), de unde

$$v = \frac{g\rho d^2}{18\eta} = \frac{\pi}{12}\,g\rho d^2\sigma^2\sqrt{\frac{\pi N_A}{\mu kT}} = \frac{\pi}{12}\cdot 9{,}8\,\frac{\text{m}}{\text{s}^2}\cdot 1{,}0\cdot 10^3\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\cdot 1{,}0^2\cdot 10^{-6}\,\text{m}^2\times$$

$$\times\, 3{,}0^2\cdot 10^{-20}\,\text{m}^2\cdot\sqrt{\frac{3{,}14\cdot 6{,}022\cdot 10^{26}\ \text{kmol}^{-1}}{28{,}9\ (\text{kg/kmol})\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\ (\text{J/K})\cdot 280\ \text{K}}} = 3{,}0\ \text{m/s}.$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^2\sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} = \left(\frac{2{,}3}{3{,}0}\right)^2\sqrt{\frac{29}{2{,}0}} = 2{,}21. \qquad (3)$$

6.5. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

6.5.1. $$\varkappa = \eta c_V\,\frac{1}{4}\left(9\,\frac{c_p}{c_V} - 5\right) = 1{,}9\,\eta c_V = 1{,}9\eta\,\frac{5R}{2\mu} =$$

$$= 1{,}9\cdot 1{,}3\cdot 10^{-5}\,\frac{\text{N}\cdot\text{s}}{\text{m}^2}\cdot\frac{5}{2}\,\frac{8{,}3\cdot 10^3\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}}{71\ \text{kg/kmol}} = 7{,}2\cdot 10^{-3}\ \text{W/m}\cdot\text{K}.$$

6.5.2. $$\varkappa = D\rho c_V\,\frac{1}{4}\left(9\,\frac{c_p}{c_V} - 5\right) = 1{,}75 Dnm_0\cdot 3\,\frac{R}{\mu},$$

$$n = \frac{\varkappa}{1{,}74D\cdot 3k} = \frac{1{,}75\cdot 10^{-2}\ \text{W/m}\cdot\text{K}}{1{,}75\cdot 1{,}00\cdot 10^{-5}\ (\text{m}^2/\text{s})\cdot 3\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\ \text{J/K}} = 2{,}42\cdot 10^{25}\ \text{m}^{-3}.$$

6.5.3. Conform formulelor (6.2.1—2, 3):

$$\eta = \frac{2}{3\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{\mu kT}{\pi N_A}} = \frac{2}{3\pi\cdot 3{,}0^2\cdot 10^{-20}\ \text{m}^2}\sqrt{\frac{29\ (\text{kg/kmol})\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\ (\text{J/K})\cdot 290\ \text{K}}{3{,}14\cdot 6{,}02\cdot 10^{26}\ \text{kmol}^{-1}}} =$$

$$= 18{,}5\cdot 10^{-6}\ \text{kg/m}\cdot\text{s}; \qquad (1)$$

$$\varkappa = \frac{i}{3}\,\frac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}\left(1 + \frac{9}{2i}\right) = \frac{5}{3}\,\frac{1{,}38\cdot 10^{-23}\ \text{J/K}}{\pi\cdot 3{,}0^2\cdot 10^{-20}\ \text{m}^2}\cdot\sqrt{\frac{8{,}3\cdot 10^3\ (\text{J/kmol}\cdot\text{K})\cdot 290\ \text{K}}{3{,}14\cdot 29\ \text{kg/kmol}}}\times$$

$$\times 1{,}9 = 25{,}2\ \text{mW/m}\cdot\text{K} = 6{,}05\,\frac{\text{mcal}}{\text{s}\cdot\text{m}\cdot\text{K}}. \qquad (2)$$

6.5.4. $$\varkappa = \frac{1}{3}\,\bar{v}\,\bar{\lambda}\rho c_V\,(1 + 9/2i) = D\rho c_V\ \ (1 + 9/2i) = D\,\frac{m}{V}\,\frac{i}{2}\,\frac{R}{\mu}\left(1 + \frac{9}{2i}\right) =$$

$$= D\,\frac{Nm_0}{V}\,\frac{i}{2}\,\frac{R}{N_A m_0}\left(1 + \frac{9}{2i}\right), \qquad (1)$$

de unde

$$D = \varkappa\,\frac{2N_A V}{iNR(1 + 9/2i)} = 14\cdot 10^{-3}\,\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}\,\frac{2}{5}\,\frac{6{,}02\cdot 10^{26}\ \text{kmol}^{-1}\cdot 2{,}0\cdot 10^{-3}\ \text{m}^3}{4{,}0\cdot 10^{22}\cdot 8{,}3\cdot 10^3\ (\text{J/kmol}\cdot\text{K})}\cdot 1{,}9 =$$

$$= 1{,}05\cdot 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}.$$

Scanned with OKEN Scanner

6.5.5. În primul caz [considerăm temperatura medie $T = (T_1 + T_2) : 2 = 333$ K]:

$$\overline{\lambda_1} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} = \frac{1{,}38\cdot10^{-23}\ \text{(J/K)}\cdot 333\ \text{K}}{2\cdot 3{,}14\cdot 3{,}0^2\cdot10^{-20}\ \text{m}^2\cdot 1{,}013\cdot10^5\ \text{N/m}^2} = 1{,}14\cdot10^{-7}\ \text{m} \ll d =$$

$= 4{,}0\cdot10^{-2}$ m,

deci

$$\varkappa = \frac{i}{3}\frac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}\left(1+\frac{9}{2i}\right) = \frac{3}{3}\frac{1{,}38\cdot10^{-23}\ \text{J/K}}{3{,}14\cdot 2{,}0^2\cdot10^{-20}\ \text{m}^2}\sqrt{\frac{8{,}3\cdot10^3\text{(J/kmol·K)}\cdot 333\ \text{K}}{3{,}14\cdot 4{,}0\ \text{kg/kmol}}}\times$$

$$\times 2{,}5 = 0{,}129\ \text{W/m·K},$$

$$q = -\varkappa\frac{\Delta T}{\Delta x} = 0{,}129\ \frac{\text{W}}{\text{m·K}}\ \frac{80\ \text{K}}{4{,}0\cdot10^{-2}\ \text{m}} = -258\ \text{W/m}^2.$$

În al doilea caz:

$$\overline{\lambda_2} = \overline{\lambda_1}\frac{p_1}{p_2} = 1{,}14\cdot10^{-7}\ \text{m}\ \frac{760}{7{,}6\cdot10^{-5}} = 1{,}14\ \text{m} \gg d = 4{,}0\cdot10^{-2}\ \text{m},$$

de aceea

$$\varkappa = \frac{1}{3}\overline{v}d\rho c_V = \frac{i}{3}pd\sqrt{\frac{2R}{\pi\mu T}} =$$

$$= \frac{3}{3}\cdot 7{,}6\cdot10^{-5}\cdot 133{,}3\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\cdot 4{,}0\cdot10^{-2}\text{m}\sqrt{\frac{2\cdot 8{,}31\cdot10^3\ \text{J/kmol·K}}{3{,}14\cdot 4{,}0\ \text{(kg/kmol)}\cdot 333\ \text{K}}} =$$

$$= 0{,}808\cdot10^{-3}\ \text{W/m·K},$$

$$q = -\varkappa\frac{\Delta T}{\Delta x} = 0{,}808\cdot10^{-3}\ \frac{\text{W}}{\text{m·K}}\cdot\frac{80\ \text{K}}{4{,}0\cdot10^{-2}\ \text{m}} = -1{,}62\ \text{W/m}^2.$$

În calculele de mai sus, am luat o conductivitate constantă corespunzătoare temperaturii medii. În realitate, $\varkappa = \text{const.}\sqrt{T}$. Ținînd seama că densitatea fluxului q este constantă, avem

$$q = -a\sqrt{T}\frac{dT}{dx},\ (a = \text{const}),\ \int_0^d q\,dx = -a\int_{T_1}^{T_2}\sqrt{T}\,dT,$$

$$q = -\frac{2}{3}\frac{a}{d}(T_2^{3/2} - T^{3/2}) = -\varkappa'\frac{\Delta T}{\Delta x},$$

$$\varkappa' = \varkappa\cdot\frac{2}{3}\frac{T_2^{3/2} - T_1^{3/2}}{(T_2 - T_1)\sqrt{T}} = 1{,}004\ \varkappa,$$

deci conductivitatea medie corectă $\varkappa'$ diferă de cea folosită mai înainte $\varkappa$ (corespunzătoare temperaturii medii T) doar cu 0,4%.

În al doilea caz

$$q = -\frac{b}{\sqrt{T}}\frac{dT}{dx},\ q = -2\frac{b}{d}(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}) = -\varkappa'\frac{\Delta T}{\Delta x},$$

$$\varkappa' = \varkappa\cdot\frac{2\sqrt{T}}{\sqrt{T_2} + \sqrt{T_1}} = 1{,}002\ \varkappa.$$

Scanned with OKEN Scanner

6.5.6. 1) $\bar{\lambda} > r_2 - r_1$. $p < \dfrac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2(r_2 - r_1)} =$ (1)

$$= \frac{1{,}38\cdot10^{-23}\ \text{(J/K)}\cdot 283\ \text{K}}{\sqrt{2}\cdot 3{,}14\cdot 3{,}0^2\cdot10^{-20}\ \text{m}^2\cdot 1{,}0\cdot10^{-2}\ \text{m}} = 1{,}0\ \text{N/m}^2 = 7{,}5\ \text{mtorr}.$$

2) a) $\varkappa_1 = \dfrac{i}{3}\dfrac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\dfrac{(T+T_0)R}{2\pi\mu}}\left(1+\dfrac{9}{2i}\right) = 25\ \dfrac{\text{mW}}{\text{m}\cdot\text{K}} = 6{,}0\ \dfrac{\text{mcal}}{\text{s}\cdot\text{m}\cdot\text{K}}$. (2)

b) Pentru $p_2 = 1{,}0\cdot10^{-4}$ torr, vom avea $\bar{\lambda} = r_2 - r_1$ și putem scrie:

$$\varkappa_2 = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\bar{v}\rho c_V = \frac{1}{3}(r_2 - r_1)\cdot 2\sqrt{\frac{2RT}{\pi\mu}}\cdot\frac{p\mu}{RT}\cdot\frac{i}{2}\frac{R}{\mu} = \frac{i}{3}(r_2 - r_1)\sqrt{\frac{2R}{\pi\mu T}}\cdot p =$$

$$= \frac{5}{3}\cdot 1{,}0\cdot10^{-2}\,\text{m}\sqrt{\frac{2\cdot 8{,}3\cdot10^3\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}}{3{,}14\cdot 29\ \text{(kg/kmol)}\cdot 283\ \text{K}}}\cdot 1{,}0\cdot10^{-4}\cdot 133{,}3\ \text{N/m}^2 =$$

$$= 0{,}178\ \text{mW/m}\cdot\text{k} = 42{,}5\ \ \mu\text{cal/s}\cdot\text{m}\cdot\text{K}.$$

3) $Q_1 = \varkappa_1\dfrac{\theta}{r_2 - r_1}\cdot 2\pi\cdot\dfrac{r_1 + r_2}{2}ht = \pi\varkappa_1\theta\dfrac{r_1 + r_2}{r_2 - r_1}ht =$

$$= 3{,}14\cdot 25\cdot10^{-3}\ \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}\cdot 20\ \text{K}\ \frac{9+10}{10-9}\cdot 0{,}20\ \text{m}\cdot 60\ \text{s} = 357\ \text{J} = 86\ \text{cal};$$

$$Q_2 = \pi\varkappa_2\theta\frac{r_1 + r_2}{r_2 - r_1}ht = 25{,}5\ \text{J} = 0{,}61\,\text{cal}.$$

În realitate, pierderile de căldură vor fi mai mari datorită convecției.

6.5.7. Considerăm un cilindru coaxial de rază x și lungime egală cu unitatea. Prin această suprafață cilindrică va trece în unitatea de timp cantitatea de căldură

$$-\varkappa\frac{dT}{dx}\cdot 2\pi x = R_0 I^2, \qquad \frac{dx}{x} = -\frac{2\pi\varkappa\,dT}{R_0 I^2}.$$

Viscozitatea și conductivitatea termică ale unui gaz ideal depind de temperatură ca $\sqrt{T}$:

$$\varkappa = \frac{i}{3}\frac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}\left(1+\frac{9}{2i}\right), \tag{1}$$

de aceea integrarea dă:

$$\ln\frac{r_2}{r_1} = -\frac{2\pi}{R_0 I^2}\frac{2}{3}\varkappa T\Big|_1^2 = \frac{4\pi}{3R_0 I^2}(\varkappa_1 T_1 - \varkappa_2 T_2) =$$

$$= \frac{4\pi}{3R_0 I^2}\frac{i}{3}\frac{k}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{R}{\pi\mu}}\left(1+\frac{9}{2i}\right)(T_1^{3/2} - T_2^{3/2}),$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde

$$\sigma^2 = \frac{4ik}{9R_0I^2\ln(r_2/r_1)}\sqrt{\frac{R}{\pi\mu}}\left(1+\frac{9}{2i}\right)(T_1^{3/2}-T_2^{3/2}) =$$

$$= \frac{4\cdot5\cdot1{,}38\cdot10^{-23}\ \mathrm{J/K}}{9\cdot19\,\frac{\Omega}{\mathrm{m}}\cdot1{,}0^2\,\mathrm{A}^2\ln\frac{2{,}0}{0{,}5}}\sqrt{\frac{8{,}3\cdot10^3\ \mathrm{J/kmol\cdot K}}{3{,}14\cdot28\ \mathrm{kg/kmol}}}\cdot1{,}9\cdot(366^{3/2}-273^{3/2})\mathrm{K}^{3/2} =$$

$$= 5{,}33\cdot10^{-20}\ \mathrm{m}^2, \quad \sigma = 2{,}3\cdot10^{-10}\ \mathrm{m} = 2{,}3\ \text{Å}.$$

6.5.8. În cazul petrolului

$$Q = -\varkappa\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\cdot4\pi r^2 = \text{const},$$

$$\int_{R_1}^{R_2} Q\frac{\mathrm{d}r}{r^2} = -\int_{T_1}^{T_2}4\pi\varkappa\,\mathrm{d}T, \quad \varkappa = \frac{-Q}{4\pi(T_2-T_1)}\left(\frac{1}{R_1}-\frac{1}{R_2}\right) =$$

$$= \frac{15{,}8\ \mathrm{W}}{4\cdot3{,}14\cdot80\ \mathrm{K}}\left(\frac{1}{5{,}0}-\frac{1}{10{,}0}\right)\cdot\frac{1}{10^{-2}\ \mathrm{m}} = 0{,}157\ \mathrm{W/m\cdot K}.$$

În cazul heliului (deoarece $\varkappa = \text{const}\cdot\sqrt{T}$):

$$Q\left(\frac{1}{R_1}-\frac{1}{R_2}\right) = -4\pi\frac{2}{3}\varkappa_0\frac{T_2^{3/2}-T_1^{3/2}}{\sqrt{T_0}},$$

$$\varkappa_0 = \frac{3}{8\pi}\frac{-Q\sqrt{T_0}}{T_2^{3/2}-T_1^{3/2}}\left(\frac{1}{R_1}-\frac{1}{R_2}\right) =$$

$$= \frac{3}{8\pi}\frac{15{,}8\ \mathrm{W}\cdot\sqrt{273\ \mathrm{K}}}{(373^{3/2}-293^{3/2})\ \mathrm{K}^{3/2}}\left(\frac{1}{5{,}0}-\frac{1}{10{,}0}\right)\frac{1}{10^{-2}\ \mathrm{m}} = 14{,}16\,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m\cdot K}}.$$

6.5.9. Conform ipotezei, în spațiul dintre pereți vom avea molecule „reci", reflectate de peretele rece, având viteza v_1 corespunzătoare energiei cinetice medii de translație $\frac{3}{2}kT_1$ corespunzătoare temperaturii T_1 a peretelui rece și molecule „fierbinți", reflectate de peretele cald, având viteza v_2 corespunzătoare temperaturii T_2 a acestui perete. Fie n_1, n_2 concentrațiile lor. În regim staționar, suprafața mediană dintre pereți va fi traversată în unitatea de timp de același număr de molecule de la peretele rece spre cel cald și invers:

$$\frac{1}{4}n_1v_1S = \frac{1}{4}n_2v_2S \text{ sau } n_1\sqrt{T_1} = n_2\sqrt{T_2}. \tag{1}$$

Transportul net de căldură în unitatea de timp, de la peretele cald la cel rece, va fi:

$$Q_0 = \frac{1}{4}n_2v_2S\cdot\frac{i}{2}kT_2 - \frac{1}{4}n_1v_1S\cdot\frac{i}{2}kT_1 = M_0\,l_v. \tag{2}$$

Cum la temperatura T_2 presiunea este p, avem condiția

$$p = (n_1+n_2)kT, \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

astfel încît din (1) și (3) rezultă:

$$n_1 = \frac{p}{k\sqrt{T_2}(\sqrt{T_1}+\sqrt{T_2})}, \quad n_2 = \frac{p\sqrt{T_1}}{kT_2(\sqrt{T_1}+\sqrt{T_2})}. \tag{4}$$

Transportul net de căldură, în unitatea de timp, de la peretele cald la cel rece, va fi:

$$Q_0 = \frac{i}{8} n_1 v_1 Sk(T_2 - T_1) = \frac{i}{8}\sqrt{\frac{3RT_1}{\mu T_2}}\, pS\,(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}), \tag{5}$$

de unde masa de aer lichid evaporată în unitatea de timp va fi:

$$M_0 = \frac{i}{8}\sqrt{\frac{3RT_1}{\mu T_2}}\,\frac{pS}{l_v}\,(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}) = \frac{5}{8}\sqrt{\frac{3\cdot 8{,}3\cdot 10^3\ \text{(J/kmol·K)}\cdot 93\ \text{K}}{29\ \text{(kg/kmol)}\cdot 293\ \text{K}}} \times$$

$$\times \frac{1{,}0\cdot 10^{-3}\cdot 133{,}3\ \text{(N/m}^2\text{)}\cdot 6{,}0\cdot 10^{-2}\ \text{m}^2}{48{,}4\cdot 4{,}18\cdot 10^3\ \text{J/kg}}\,(\sqrt{293} - \sqrt{93})\,\sqrt{\text{K}} = 30\ \text{mg/s}.$$

6.6. MIȘCAREA BROWNIANĂ

6.6.1. Alegem un sistem de coordonate cu axa Ox în sensul forței f. Densitatea fluxului de particule, adică numărul de particule care traversează unitatea de suprafață în unitatea de timp, în sensul forței f, este:

$$nu = nBf, \qquad (n \text{ — concentrația particulelor}), \tag{1}$$

(este numărul particulelor care umplu cilindrul de înălțime u și cu aria bazei egală cu unitatea). Energia potențială este egală cu minus lucrul mecanic efectuat de forțele cîmpului pentru a deplasa particula:

$$\varepsilon_p = -fx, \tag{2}$$

astfel încît distribuția boltzmanniană (staționară) a concentrației particulelor în direcția x va fi:

$$n(x) = n_0 e^{fx/kT}, \qquad n_0 = n(0). \tag{3}$$

Conform legii lui Fick, densitatea fluxului de particule, datorită difuziei, este proporțională cu gradientul concentrației:

$$-D\frac{dn}{dx}, \quad (D \text{ — difuzivitatea}). \tag{4}$$

În regim staționar, fluxul sumar de particule este nul:

$$nBf - D\frac{dn}{dx} = 0, \text{ unde } n(x) = n_0 e^{fx/kT},$$

de unde

$$D = BkT \text{ (formula lui Einstein)}. \tag{5}$$

Ca exemplu avem cazul unei suspensii, într-un fluid de densitate ρ_0, a unor particule browniene identice, de densitate ρ, aflate în cîmpul gravitațional. Pe de o parte, va exista un flux de particule în jos datorită căderii lor sub influența forței de greutate minus forța arhimedică, $mg\,(1 - \rho_0/\rho)$, iar pe de altă parte, un flux de particule în sus datorită concentrației lor mai ridicate în partea inferioară, conform legii de difuzie a lui Fick etc.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul lui Stockes, forța este

$$F = 6\pi\eta r v, \quad (\eta \text{ — viscozitatea fluidului}), \tag{6}$$

de unde mobilitatea :

$$B = \frac{v}{F} = \frac{1}{6\pi\eta r}. \tag{7}$$

6.6.2. Presupunem concentrația particulelor suficient de mică, astfel încît interacția dintre ele se poate neglija și vitezele particulelor nu depind de coordonatele lor. Fie distribuția izotropă după viteze :

$$\mathrm{d}n(x;\, v_x,v_y,v_z) = n\,(x)\; f(v)\; \mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z, \quad \int_{-\infty}^{\infty}\!\!\int\!\!\int f(v)\; \mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z = 1, \tag{1}$$

unde concentrația particulelor $n(x)$ depinde de o singură coordonată.

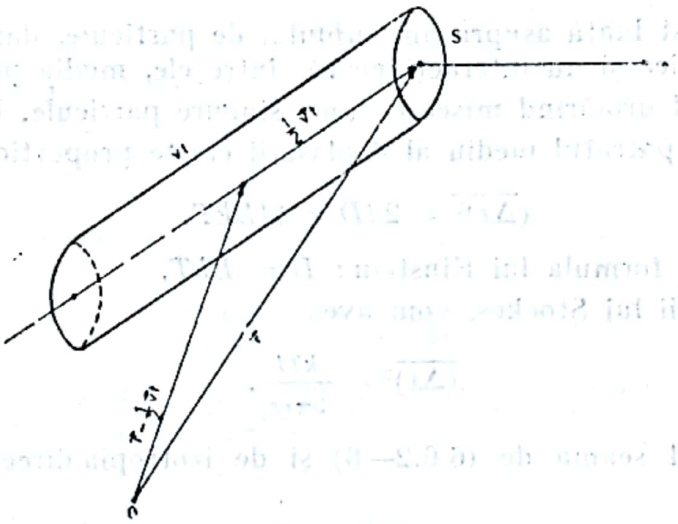


Fig. 6.6.2R

Numărul de particule cu viteza cuprinsă în intervalul $(v_x,\ v_x+\mathrm{d}v_x),\ldots$ care traversează în timpul t elementul de suprafață S așezat perpendicular pe direcția axei Ox, va fi egal cu numărul particulelor de această viteză care umplu cilindrul din figură cu baza S și generatoarea vt (înălțimea $v_x t$) :

$$n\left(x-\frac{1}{2}v_x t\right) f(v)\; \mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\; Sv_x t =$$

$$= f(v)\; \mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \left[n(x) - \frac{1}{2}v_x t\,\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} + \ldots\right] Sv_x t, \tag{2}$$

unde am luat concentrația în centrul cilindrului și am dezvoltat-o în serie păstrînd primii termeni. Fluxul total de particule se obține din (2) însumînd după toate vitezele :

$$\left[n(x)\,\overline{v_x} - \frac{1}{2}\,\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\,\overline{v_x^2}\,t\right]\cdot St, \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde însă viteza medie

$$\overline{v_x} = \iiint_{-\infty}^{\infty} v_x f(v) \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z = 0$$

datorită izotropiei vitezelor (schimbînd semnul lui v_x, integrandul își schimbă semnul și integrala devine egală cu integrala precedentă cu semn schimbat, deci este nulă).

Pe de altă parte, exprimînd fluxul (3) cu ajutorul legii lui Fick, obținem

$$-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\overline{v_x^2}\cdot l = -D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x},$$

de unde

$$D = \frac{1}{2}\overline{v_x^2}l = \frac{\overline{(\Delta x)^2}}{2t}, \quad (\Delta x = v_x l). \tag{4}$$

Aici, media a fost luată asupra ansamblului de particule, dar întrucît particulele sînt identice și nu interacționează între ele, media poate fi luată în raport cu timpul urmărind mișcarea unei singure particule. Din (4) se vede de asemenea că pătratul mediu al deplasării crește proporțional cu timpul:

$$\overline{(\Delta x)^2} = 2tD = 2tBkT, \tag{5}$$

unde am aplicat formula lui Einstein: $D = BkT$.

În cazul legii lui Stockes, vom avea

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{kTt}{3\pi\eta r}. \tag{6}$$

6.6.3. Ținînd seama de (6.6.2—6) și de izotropia direcțiilor orizontale, avem:

$$\overline{(\Delta h)^2} = \overline{(\Delta x)^2} + \overline{(\Delta y)^2} = 2\overline{(\Delta x)^2} = \frac{2kTt}{3\pi\eta r} = \frac{2\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\ \text{(J/K)}\cdot 293\ \text{K}\cdot 60\ \text{s}}{3\cdot 3{,}14\cdot 1{,}0\cdot 10^{-3}\text{(kg/m}\cdot\text{s)}\cdot 0{,}50\cdot 10^{-6}\ \text{m}} \cong$$

$$\cong 1{,}0\cdot 10^{-10}\ \text{m}^2,$$

$$\sqrt{\overline{(\Delta h)^2}} \cong 1{,}0\cdot 10^{-5}\ \text{m} = 10\ \mu\text{m}.$$

6.6.4. $\overline{(\Delta x)^2} = \dfrac{RTt}{3\pi N_A \eta r}$, $N_A = \dfrac{RTt}{3\pi\eta r\overline{(\Delta x)^2}} =$

$$= \frac{8{,}3\cdot 10^3\ \text{(J/kmol}\cdot\text{K)}\cdot 293\ \text{K}\cdot 54\cdot 60\ \text{s}}{3\pi\cdot 0{,}149\ \text{(kg/m}\cdot\text{s)}\cdot 0{,}385\cdot 10^{-6}\ \text{m}\cdot 1{,}5^2\cdot 10^{-12}\ \text{m}^2} \cong 6{,}02\cdot 10^{26}\ \text{kmol}^{-1}. \tag{1}$$

6.6.5. În absența cîmpului, greutatea picăturii este echilibrată de forța de frecare Stockes:

$$mg = 6\pi\eta r v_1. \tag{1}$$

În prezența cîmpului se mai adaugă forța electrică qE:

$$qE - mg = 6\pi\eta r v_2. \tag{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

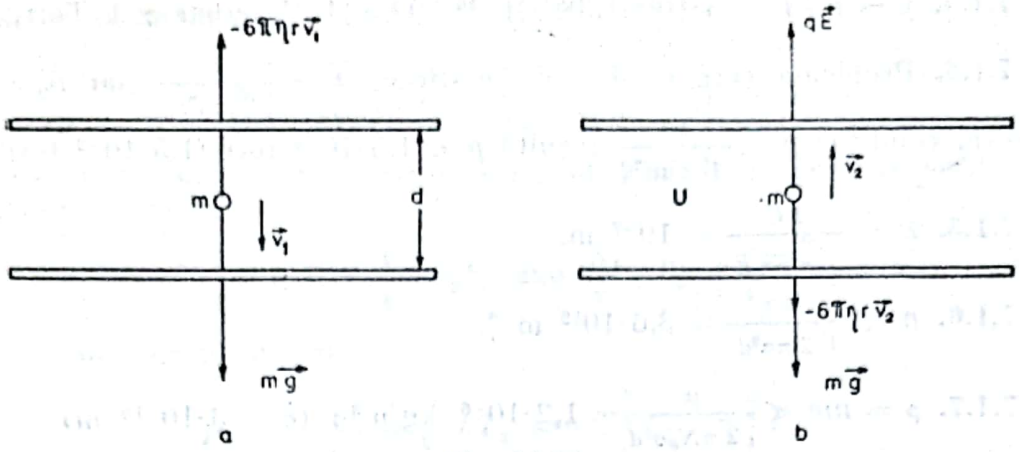


Fig. 6.6.5R

Cum $E = U/d$, din (1) și (2) rezultă :

$$qU/d = 6\pi\eta r\,(v_1 + v_2). \tag{3}$$

Conform formulei (6.6.2—6), avem :

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{kTt}{3\pi\eta r}, \tag{4}$$

astfel încît sarcina lui Faraday va fi ($q = e$) :

$$F = N_A e = \frac{2RT\,(v_1 + v_2)\,td}{U\cdot\overline{(\Delta x)^2}} =$$

$$= \frac{2\cdot 8{,}31\cdot 10^3\ \text{(J/kmol·K)}\cdot 300\ \text{K}\cdot 0{,}268\cdot 10^{-3}\ \text{(m/s)}\cdot 10{,}0\ \text{s}\cdot 7{,}0\cdot 10^{-3}\ \text{m}}{940\ \text{V}\cdot 1{,}05\cdot 10^{-9}\ \text{m}^2} = 91\cdot 10^6\ \text{C/kmol}. \tag{5}$$

CAPITOLUL 7

FENOMENE FIZICE ÎN GAZE RAREFIATE. AMESTECURI DE GAZE

7.1. FENOMENE DE TRANSPORT ÎN CONDIȚII DE RAREFIERE

7.1.1. $p = \dfrac{\rho RT}{\mu} = \dfrac{0{,}044\cdot 0{,}082\cdot 200}{2} = 0{,}505$ atm.

7.1.2. În cazul moleculelor de aer la presiune normală, $\bar{\lambda} = 0{,}06\ \mu$ și astfel condiția de vid înaintat se realizează pentru un cub cu latura de $6\cdot 10^{-8}$ m.

Scanned with OKEN Scanner

7.1.3. $p = n_0 kT = 3 \cdot 10^{16} \cdot 1{,}380 \cdot 10^{-16} \cdot 300 = 1\,212$ μbar $\simeq 1$ Torr.

7.1.4. Problema cere ca $\bar{\lambda} > d$. Se știe că $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n_0}$, iar $n_0 = \frac{p}{kT}$. Conform condiției $p < \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 d}$ rezultă $p < 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ torr ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$ torr).

7.1.5. $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 p} = 10^{-7}$ m.

7.1.6. $n < \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 d} = 3{,}6 \cdot 10^{19}$ m^{-3}.

7.1.7. $\rho = nm < \frac{\mu}{\sqrt{2}\,\pi N_a \sigma^2 d} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$ kg/m^3; ($\sigma = 3 \cdot 10^{-10}$ m).

7.2. EFUZIUNE

7.2.1. Considerînd un sistem de coordonate sferice cu axa polară Oz perpendiculară pe perete se scrie distribuția izotropă

$$dn(v,\ \theta,\ \varphi) = n\,\frac{1}{4\pi} f(v)dv\ d\Omega, \int_0^\infty f(v)\,dv = 1.$$

Numărul moleculelor care ies prin orificiul S în $d\tau$ cu viteza cuprinsă în intervalul $(v,\ v + dv)$ și direcția în unghiul solid $d\Omega$ este egal cu numărul moleculelor care umplu un cilindru cu baza S, generatoarea $v\,d\tau$ și înălțimea $v \cos\theta\,d\tau$:

$$n\frac{1}{4\pi} f(v)\ dv \sin\theta\ d\theta\ d\varphi\ Sv \cos\theta\ d\tau.$$

Împărțind cu $d\tau$ și integrînd după v. se află distribuția unghiulară cerută

$$dN(\theta,\ \varphi) = \frac{1}{4\pi} Sn\bar{v} \cos\theta \sin\theta\ d\theta\ d\varphi.$$

Integrînd după φ, ținînd seama de simetria cilindrică, găsim distribuția după unghiul θ:

$$dN(\theta) = \frac{1}{2} Sn\bar{v} \cos\theta \sin\theta\ d\theta.$$

În sfîrșit, integrînd după θ, $(0 \leqslant \theta \leqslant \pi/2)$ se află numărul de molecule care ies în unitatea de timp prin orificiul S:

$$N_0 S = \frac{1}{4} n\bar{v} S.$$

7.2.2. În unitatea de timp trec din vasul 1 în 2:

$$\frac{1}{4} n_1 \bar{v}_1 S - \frac{1}{4} n_2 \bar{v}_2 S.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece în momentul inițial:

$$n_1\bar{v}_1 = \frac{p}{kT_1}\sqrt{\frac{8kT_1}{\pi m}} \sim \frac{1}{\sqrt{T_1}} > \frac{1}{\sqrt{T_2}}, \quad (T_1 < T_2)$$

gazul va curge din vasul rece spre cel cald, până la egalarea fluxurilor moleculare:

$$\frac{1}{4}n_1\bar{v}_1 S = \frac{1}{4}n_2\bar{v}_2 S \quad \text{sau} \quad \frac{N_1}{V_1}\sqrt{T_1} = \frac{N_2}{V_2}\sqrt{T_2}.$$

Cum în momentul inițial:

$$p = \frac{N_1^0}{V_1}kT_1 = \frac{N_2^0}{V_2}kT_2 \quad \text{sau} \quad \frac{N_1^0}{V_1}T_1 = \frac{N_2^0}{V_2}T_2$$

și numărul total de molecule este constant:

$$N_1^0 + N_2^0 = N_1 + N_2 = N$$

masa de gaz, raportată la masa totală a gazului, care trece din 1 în 2, de la rece la cald, va fi:

$$\frac{N_1^0 - N_1}{N} = \frac{1}{N}\left[\frac{NT_2/V_2}{T_1/V_1 + T_2/V_2} - \frac{N\sqrt{T_2}/V_2}{\sqrt{T_1}/V_1 + \sqrt{T_2}/V_2} - \right.$$

$$\left. - \frac{(V_2/V_1)(T_2/T_1 - \sqrt{T_2/T_1})}{(V_2/V_1 + T_2/T_1)(V_2/V_1 + \sqrt{T_2/T_1})}\right] = \frac{2(4-\sqrt{4})}{(2+4)(2+\sqrt{4})} = \frac{1}{6}.$$

7.3. EFECTUL KNUDSEN

7.3.1. Se folosește formula efectului Knudsen, ținînd seama că ρ_0 este dat în formulă, la presiunea de o barie; a se consulta paragraful 8.4 din volumul *Teoria cinetico-moleculară a gazelor*, N. Bărbulescu ș. a., Editura științifică, București, 1972.

În S.I. se obține: $\Delta p = 0{,}676$ N/m² ($= 5{,}07 \cdot 10^{-3}$ Torr).

7.4. EFECTUL RADIOMETRIC

7.4.1. Evaluarea efectului presupune unele precizări și simplificări; astfel, se consideră că pe fiecare semiaxă a unui sistem convenabil de axe se mișcă o șesime din molecule, conform ipotezei lui Joule. Moleculele care se mișcă paralel cu fețele paletei nu contribuie la efect. Se presupune că toate moleculele au aceeași viteză, egală cu viteza medie (sau pătratică medie).

Fie u viteza paletei cu peretele rece înainte. Numărul de molecule care lovesc în unitatea de timp, unitatea de suprafață a peretelui rece, respectiv cald, va fi deci:

$$\frac{1}{6}n_1(v_1 + u), \frac{1}{6}n_2(v_1 - u).$$

Scanned with OKEN Scanner

Se consideră că într-un sistem de coordonate solidar legat de paletă, moleculele care lovesc o față a paletei se reflectă cu viteza corespunzătoare temperaturii peretelui lovit, adică se reflectă cu o energie cinetică medie de translație

$$\frac{1}{2}mv_1^2 = \frac{3}{2}kT_1, \frac{1}{2}mv_2^2 = \frac{3}{2}kT_2.$$

Vitezele moleculelor reflectate sînt față de sistemul de coordonate $v_1 + u$ (rece), $v_1 - u$ (cald) și deci variațiile respective de impuls pentru o moleculă vor fi:

$$m(v_1 + u) - (-mv_1) = m(2v_1 + u); \quad m(v_1 - u) - (-mv_2) = m(v_1 + v_2 - u).$$

Pentru unitatea de suprafață a peretelui, variațiile de impuls în unitatea de timp vor da presiunile corespunzătoare exercitate de gaz asupra paletei:

$$p_1 = \frac{1}{6}n_1(v_1 + u)m(2v_1 + u), \quad p_2 = \frac{1}{6}n_2(v_1 - u)m(v_1 + v_2 - u).$$

În cazul mișcării staționare, accelerația paletei este nulă, deci cele două presiuni trebuie să fie egale:

$$p_1 = p_2, \quad (v_1 + u)(2v_1 + u) = (v_1 - u)(v_1 + v_2 - u),$$

de unde (temperaturile fiind apropiate între ele, $v_1 \approx v_2$):

$$u = \frac{v_1(v_2 - v_1)}{5v_1 + v_2} \approx \frac{1}{6}(v_2 - v_1) = \frac{1}{6}\sqrt{\frac{3R}{\mu}}(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}) =$$

$$= \frac{1}{6}\sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}3 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}}{29 \text{ kg/kmol}}}(\sqrt{310} - \sqrt{300})\sqrt{\text{K}} \approx 1{,}4 \text{ m/s}.$$

7.5. AMESTECURI DE GAZE

7.5.1. $p = p_1 + p_2$, $p_2 = \nu\frac{RT}{V} = 0{,}9\frac{0{,}082 \cdot 300}{3} = 7{,}38$ atm.

$$p = 0{,}45 + 7{,}38 = 7{,}83 \text{ atm}.$$

7.5.2. Se aplică legea lui Dalton sub forma $pV = p_1V_1 + p_2V_2 + p_3V_3$ obținîndu-se cu datele problemei: $p = \frac{5 \cdot 2 + 3 \cdot 3 + 2 \cdot 3}{5} = 5$ at.

7.5.3. Se determină presiunea p a amestecului din spațiul închis al tubului după formula $p = p_1 + p_2$ sau $p = h_0 - h$, știind că $h_0 = 760$ torr, iar $h = 0{,}22$ m.

Presiunea parțială p_1 a hidrogenului este dată de relația:

$$p_1 = h_0 - h - p_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Masa m a hidrogenului din tub este $\rho V = \rho_0 \frac{p_1}{h_0(1+\beta t)} V$, unde $\rho = \rho_0 \frac{p_1}{h_0(1+\beta t)}$. S-a notat cu $\beta = 0{,}034$ grd^{-1} coeficientul de dilatare în volum al hidrogenului, iar $\rho_0 = 0{,}089$ kg/m^3 reprezintă densitatea hidrogenului în condiții normale.

Cunoscînd presiunea vaporilor saturanți $p_2 = 206{,}6$ N/m^2 și înlocuind corespunzător se ajunge la

$$m = \rho_0 \frac{h_0 - h - p_2}{h_0(1+\beta t)} V,$$

de unde cu datele problemei se calculează :

$$m = 0{,}089 \frac{1{,}013 \cdot 10^5 - 2\,158{,}2 - 206{,}6}{1{,}013 \cdot 10^5 (1 + 0{,}0034 \cdot 18)} \cdot 16 \cdot 10^{-6} = 13{,}1 \cdot 10^{-7} \text{ kg}.$$

7.5.4. $V_1 = \frac{m_1}{\rho_1 \rho_0} \approx 4{,}2$ l ; $V_2 = \frac{m_2}{\rho_2 \rho_0} \approx 22{,}4$ l ; $V_1 + V_2 = V$.

Știind că la 60°C, volumul este $V' = 7$ l, volumul redus la 0°C va fi $V'' = V' \frac{T}{T_0} = 7 \frac{273}{333} \approx 5{,}7$ l și astfel presiunea cerută devine :

$$p' = p_0 \frac{V}{V''} \approx 4{,}7 \text{ atm}.$$

7.5.5. Presiunea amestecului după legea lui Dalton comportă folosirea numărului global μ de moli : $\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} = \frac{m_1 + m_2}{\mu}$.

Se scrie $pV = \frac{m_1 + m_2}{\mu} RT$ și se deduce $\mu = 29$ g/mol.

III. GAZE REALE

CAPITOLUL 8

ECUAȚIILE DE STARE ALE GAZULUI REAL

8.1. ECUAȚII TERMICE DE STARE. COEFICIENȚI TERMICI

8.1.1. *a)* În condițiile problemei, ecuația (8.1) devine:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b}.$$

Cu ajutorul acestei ecuații și ținînd seama de definițiile (8.8) rezultă:

$$\alpha^{(r)} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha^{(i)}\left(1 - \frac{\nu b}{V}\right);\ \alpha^{(i)} = \frac{1}{T};$$

$$\beta^{(r)} = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \beta^{(i)}\ ;\ \beta^{(i)} = \frac{1}{T};$$

$$K_T^{(r)} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = K_T^{(i)}\left(1 - \frac{\nu b}{V}\right);\ K_T^{(i)} = -\frac{1}{p}.$$

Din expresiile obținute rezultă:

$$\alpha^{(r)} < \alpha^{(i)};\ \beta^{(r)} = \beta^{(i)};\ K_T^{(r)} < K_T^{(i)}.$$

b) Notînd cu ν' numărul de moli de gaz în cazul cînd acesta se supune ecuației Mendeleev-Clapeyron, $pV = \nu' RT$, se obține:

$$\frac{\nu' - \nu}{\nu} = \frac{pb}{RT} \leqslant 0{,}263,$$

de unde

$$p \leqslant 0{,}263\,\frac{RT}{b} = 2{,}493 \cdot 10^7\,\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}.$$

8.1.2. *a)* În condițiile problemei, ecuația (8.1) devine:

$$p = \frac{\nu RT}{V} - \frac{\nu^2 a}{V^2}.$$

Diferențiind această ecuație și egalînd cu zero, rezultă:

$$\mathrm{d}p = \frac{\nu R}{V}\,\mathrm{d}T - \left(\frac{\nu RT}{V^2} - \frac{2\nu^2 a}{V^3}\right)\mathrm{d}V = 0,$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde

$$\alpha^{(r)} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha^{(i)} \frac{1 + \frac{p_i}{p}}{1 - \frac{p_i}{p}} > \alpha^{(i)}\,; \quad p_i = \frac{\nu^2 a}{V^2}.$$

Derivînd ecuația termică de stare în raport cu T se obține

$$\beta^{(r)} = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \beta^{(i)}\left(1 + \frac{p_i}{p}\right) > \beta^{(i)}.$$

Scoatem din ecuația de stare $T = T(p, V)$ și diferențiem :

$$\mathrm{d}T = \frac{1}{\nu R}\left[V\mathrm{d}p - \left(\frac{\nu^2 a}{V^2} - p\right)\mathrm{d}V\right] = 0,$$

de unde

$$K_T^{(r)} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = K_T^{(i)} \cdot \frac{1}{1 - \frac{p_i}{p}} > K_T^{(i)}.$$

b) Combinînd ecuația aproximativă a gazului real cu ecuația gazului ideal, $pV = \nu RT'$, rezultă :

$$T - T' = \frac{\nu a}{RV}.$$

Introducînd aceasta în (8.2) se obține :

$$p_i = \frac{R^2}{a}(T - T')^2 = 9{,}39 \cdot 10^2\ \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}.$$

c) Din expresia coeficientului $\beta^{(r)}$, presiunea se exprimă :

$$p = \frac{p_i \beta^{(i)}}{\beta^{(r)} - \beta^{(i)}} = 9{,}39 \cdot 10^5\ \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}.$$

8.1.3. *a)* Din ecuația (8.1), temperatura se exprimă :

$$T = \frac{1}{\nu R}\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b).$$

În condițiile problemei, raportul temperaturilor în cele două stări este dat de relația :

$$\frac{T}{T_1} = x = \frac{1}{2}\,\frac{V - \nu b}{V - 2\nu b}.$$

Rezolvînd în raport cu x rezultă :

$$\frac{\nu b}{V} = \frac{2x + 1}{4x - 1}.$$

Graficul funcției $\frac{\nu b}{V} = f(x)$ este dat în figura 8.1.3R.

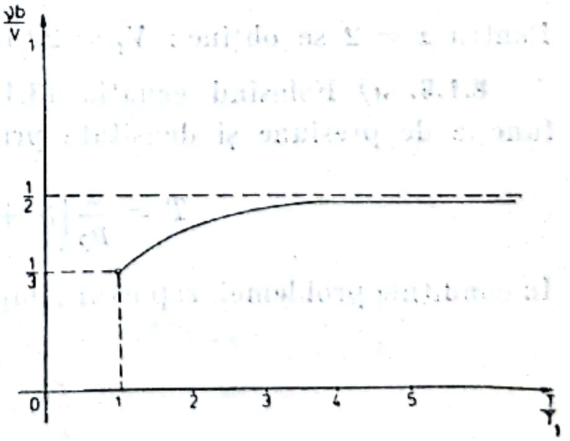


Fig. 8.1.3R

b) $T = T_1 \Rightarrow x = 1 \Rightarrow V = 3\nu b = 0{,}474\ \text{m}^3$.

c) $\lim\limits_{x\to\infty} \dfrac{2x-1}{4x-1} = \dfrac{1}{2} \Rightarrow V = 2\nu b = 0{,}316\ \text{m}^3$.

8.1.4. Cu ajutorul ecuației (8.1), densitatea gazului real se exprimă:

$$\rho = \frac{\mu}{b + \dfrac{RT}{p + p_i}}; \quad p_i = \frac{\rho^2 a}{\mu^2},$$

unde μ este masa molară a gazului.

În aproximația de ordinul zero, considerăm gazul ideal și atunci:

$$\rho_0 = \frac{p\mu}{RT} = 0{,}2\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}; \quad p_i^{(0)} = \frac{\rho_0^2 a}{\mu^2} = 2{,}44 \cdot 10^2\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

Înlocuim în expresia lui ρ pe p_i cu $p_i^{(0)}$ și rezultă:

$$\rho_1 = \frac{\mu}{b + \dfrac{RT}{p + p_i^{(0)}}} = 0{,}19967\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}; \quad p_{(i)}^{(1)} = \frac{\rho_1^2 a}{\mu^2} = 2{,}432 \cdot 10^2\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

În a doua aproximație se obține:

$$\rho_2 = 0{,}19966\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

Se observă că la aproximația de ordinul doi se obține un rezultat care aproape coincide cu cel obținut în prima aproximație. Deci în final:

$$\rho = 0{,}199\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

8.1.5. Dacă notăm cu $x = \dfrac{T_1}{T_2}$, atunci utilizînd rezultatul de la problema 8.1.3, se obține:

$$V_1 = \nu b\, \frac{4x-1}{2x-1}.$$

Pentru $x = 2$ se obține: $V_1 = 22{,}12 \cdot 10^{-2}\ \text{m}^3$.

8.1.6. *a)* Folosind ecuația (8.1), temperatura poate fi exprimată în funcție de presiune și densitate prin expresia:

$$T = \frac{\mu}{R\rho}\left(p + \frac{\rho^2 a}{\mu^2}\right)\left(1 - \rho\frac{b}{\mu}\right).$$

În condițiile problemei, raportul temperaturilor în cele două stări se exprimă:

$$x = \frac{T_1}{T_2} = \frac{1 - \rho_1 \dfrac{b}{\mu}}{2\left(1 - 2\rho_1 \dfrac{b}{\mu}\right)}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din această relație rezultă:

$$\rho_1 = \frac{\mu}{b} \cdot \frac{2x-1}{4x-1};$$

$$x = 2 \Rightarrow \rho_1 = 4{,}34 \cdot 10^2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

b) Punînd în expresia lui ρ_1 pe $x = 1$, se obține:

$$\rho_1 = \frac{\mu}{3b} = \rho_c = 3{,}375 \cdot 10^2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

8.1.7. Cu ajutorul ecuației termice de stare (8.1) și ținînd seama de (8.8) rezultă:

$$\alpha^{(r)} = \frac{\nu R}{p - \frac{\nu^2 a}{V^2} + \frac{2\nu^3 ab}{V^3}}; \quad \beta^{(r)} = \frac{1}{p} \cdot \frac{\nu R}{V - \nu b}; \quad K_T^{(r)} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{V - \nu b}{p - \frac{\nu^2 a}{V^2} + \frac{2\nu^3 ab}{V^3}}.$$

Combinînd aceste expresii se obține: $\alpha^{(r)} = -p\beta^{(r)} K_T^{(r)}$.

8.1.8. În cazul în care pentru gazul van der Waals $\frac{\nu b}{V} \ll 1$, ecuația van der Waals poate fi scrisă sub forma:

$$p = \frac{\nu RT}{V} + \frac{\nu^2 (RTb - a)}{V^2} + \frac{\nu^3 RTb^2}{V^3} + \dots$$

Comparînd această dezvoltare cu (8.5) rezultă:

$B(T) = \nu^2 (RTb - a)$, al doilea coeficient virial,

$C(T) = \nu^3 RTb^2$, al treilea coeficient virial.

Dar

$B(T) = 0 \Rightarrow T_B = \frac{a}{Rb}$ și raportul coeficienților viriali se exprimă:

$$\frac{C(T)}{B(T)} = \nu b \cdot \frac{\frac{T}{T_B}}{\frac{T}{T_B} - 1},$$

de unde

$$\nu = \frac{1}{b} \frac{C(T)}{B(T)} \left(1 - \frac{T_B}{T}\right) = 2 \text{ kmol}.$$

8.1.9. În condițiile în care $\frac{\nu b}{V} \ll 1$ și $\frac{\nu a}{RTV} \ll 1$, ecuația Diterici (8.3) poate fi pusă sub formă de serie astfel:

$$p = \frac{\nu RT}{V}\left(1 + \frac{\nu b}{V} + \frac{\nu^2 b^2}{V^2} + \dots\right)\left[1 - \frac{\nu a}{RTV} + \frac{1}{2}\left(\frac{\nu a}{RTV}\right)^2 + \dots\right] =$$

$$= \frac{\nu RT}{V} + \frac{\nu^2 (RTb - a)}{V^2} + \frac{\nu^3 \left(RTb^2 - ab + \frac{a^2}{2RT}\right)}{V^3} + \dots$$

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd această dezvoltare cu (8.5) se obține:

$$B(T) = \nu^2(RTb - a) = \nu^2 a\left(\frac{T}{T_B} - 1\right),$$

$$C(T) = \nu^3\left(\frac{a^2}{2RT} + RTb^2 - ab\right) = \nu^2 ab\left(\frac{T_B}{2T} + \frac{T}{T_B} - 1\right).$$

unde: $B(T) = 0 \Rightarrow T_B = \frac{a}{Rb}$.

Făcînd raportul celor doi coeficienți viriali rezultă:

$$\frac{C(T)}{B(T)} = \nu b\left(1 + \frac{T_B}{2T}\frac{1}{\frac{T}{T_B} - 1}\right).$$

De unde:

$$\nu = \frac{C(T)}{B(T)}\frac{1}{b\left(1 + \frac{T_B}{2T}\frac{1}{\frac{T}{T_B} - 1}\right)} = 4 \text{ kmol}.$$

8.1.10. Fie ca în figura 8.1.10R, dependența de distanță a energiei potențiale de interacția dintre molecule, adică:

$$E(r) = \begin{cases} 0 \text{ pentru } r \in [0,\ \sigma], \\ -\varepsilon \text{ pentru } r \in [\sigma,\ 4\sigma]. \end{cases}$$

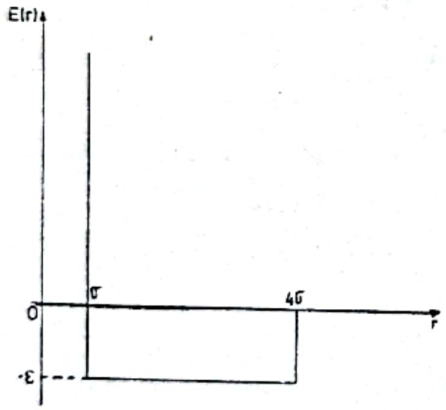


Fig. 8.1.10R

Efectuînd în aceste condiții integrala din (8.7) se obține:

$$a = 42\pi N_0^2\sigma^3\varepsilon \Rightarrow \varepsilon = \frac{a}{42\pi N_0^2\sigma^3}.$$

De asemenea, din (8.6) se obține pentru diametrul efectiv:

$$\sigma = \left(\frac{3b}{2\pi N_0}\right)^{1/3} \approx 5\cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

Introducînd această valoare în expresia lui ε, rezultă:

$$\varepsilon \approx 1{,}14\cdot 10^{-22} \text{ J}.$$

8.2. ECUAȚIA CALORICĂ DE STARE. COEFICIENȚI CALORICI

8.2.1. *a*) În condițiile problemei, ecuația termică de stare (8.1) devine:

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama de aceasta, precum şi de (8.13), rezultă pentru căldurile latente molare:

$$\Lambda_V^{(r)} = \frac{T}{\nu}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \Lambda_V^{(i)} \quad ; \; \Lambda_V^{(i)} = \frac{p}{\nu};$$

$$\Lambda_p^{(r)} = -\frac{T}{\nu}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \Lambda_p^{(i)}\left(1 - \frac{\nu b}{V}\right); \; \Lambda_p^{(i)} = -\frac{V}{\nu}.$$

Din această ultimă relaţie rezultă: $\Lambda_p^{(r)} < \Lambda_p^{(i)}$.

b) Relaţia (8.14) poate fi pusă sub forma:

$$C_p - C_V = -\frac{\nu}{T}\Lambda_V^{(r)}\Lambda_p^{(r)}.$$

Ţinînd seama de expresiile obţinute mai sus pentru $\Lambda_V^{(r)}$ şi $\Lambda_p^{(r)}$ rezultă:

$$C_p - C_V = R, \text{ adică relaţia lui Mayer.}$$

c) Făcînd raportul căldurilor latente molare, se poate scrie:

$$\frac{\Lambda_p^{(r)}}{\Lambda_V^{(r)}} = \frac{\Lambda_p^{(i)}}{\Lambda_V^{(i)}}\left(1 - \frac{\nu b}{V}\right) = -\frac{V}{p}\left(1 - \frac{\nu b}{V}\right),$$

de unde:

$$p = -\frac{\Lambda_V^{(r)}}{\Lambda_p^{(r)}}(V - \nu b) = 10^6 \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}.$$

8.2.2. Derivînd în raport cu volumul căldura molară C_V exprimată în (8.12), se obţine:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\nu}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{\nu}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}.$$

Dar din (8.16) rezultă:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] = \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}.$$

Derivînd pe p din (8.1) de două ori în raport cu temperatura, se găseşte: $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0$. Cu ajutorul acestor relaţii rezultă:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow C_V = C_V(T).$$

Ţinînd seama de acest rezultat şi de ecuaţia (8.1) în (8.10), ecuaţia calorică de stare a gazului real în aceste condiţii se exprimă:

$$U(V, T) = \nu \int C_V dT - \frac{\nu^2 a}{V} + U_0.$$

În cazul în care $C_V = \text{const}$, ecuaţia calorică de stare a gazului van der Waals devine:

$$U(V, T) = \nu\left(C_V T - \frac{\nu a}{V}\right) + U_0.$$

Scanned with OKEN Scanner

În stare de rarefiere, gazul trebuie să se comporte ca un gaz ideal și deci:

$$V \to \infty \Rightarrow U = \nu C_V T \Rightarrow U_0 = 0.$$

Pînă la urmă, energia internă a gazului van der Waals este dată de expresia:

$$U(V, T) = \nu\left(C_V T - \frac{\nu a}{V}\right).$$

8.2.3. Cînd variabilele independente ce caracterizează gazul sînt V și T, cantitatea de căldură schimbată într-un proces elementar se exprimă prin (8.18) și deci în procesul adiabatic avem:

$$\delta Q = \nu[C_V dT + \Lambda_V^{(T)} dV] = 0.$$

Dar utilizînd ecuația (8.1) rezultă $\Lambda_V^{(T)} = \frac{RT}{V - \nu b}$ și se obține ecuația diferențială:

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V - \nu b} = 0.$$

Integrînd această ecuație în ipoteza $C_V = \text{const}$, se obține ecuația procesului adiabatic pentru gazul van der Waals sub formele:

$$T(V - \nu b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const},$$

$$(p + p_i)(V - \nu b)^{\frac{[R]}{C_V}+1} = \text{const}.$$

8.2.4. *a)* Ecuația (8.1) în condițiile problemei devine:

$$p = \frac{\nu RT}{V} - \frac{\nu^2 a}{V^2}.$$

Derivînd această relație în raport cu T și ținînd seama de expresia $\Lambda_V^{(i)} = \frac{p}{T}$, rezultă:

$$\Lambda_V^{(T)} = \frac{T}{[\nu}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \Lambda_V^{(i)}\left(1 + \frac{p_i}{0}\right) > \Lambda_V^{(i)}.$$

Diferențiind relația $p = p(V, T)$:

$$dp = \frac{\nu R}{V} dT - \left(\frac{\nu RT}{V^2} - \frac{2\nu^2 a}{V^3}\right) dV$$

și egalînd cu zero se găsește:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \frac{1 + \frac{p_i}{p}}{1 - \frac{p_i}{p}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu această relație și ținînd seama că $\Lambda_p^{(i)} = -\frac{V}{\nu}$, rezultă:

$$\Lambda_p^{(r)} = -\frac{T}{\nu}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \Lambda_p^{(i)} \frac{1+\frac{p_i}{p}}{1-\frac{p_i}{p}} > \Lambda_p^{(i)}.$$

Relația (8.14) poate fi scrisă sub forma:

$$C_p - C_V = \Lambda_p^{(r)}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Ținînd seama de expresiile găsite mai sus pentru $\Lambda_p^{(r)}$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, precum și de ecuația termică de stare, se găsește pentru diferența $C_p - C_V$ expresia:

$$C_p - C_V = R\frac{1+\frac{p_i}{p}}{1-\frac{p_i}{p}}.$$

Pentru a calcula coeficientul $K_S^{(r)}$, se consideră ecuația procesului adiabatic determinată în problema precedentă, care în condițiile problemei prezente devine:

$$(p + p_i)V^{\frac{R}{C_V}+1} = \text{const.}$$

Diferențiind această ecuație, obținem:

$$K_S^{(r)} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{\left(\frac{R}{C_V}+1\right)(p+p_i)-2p_i}.$$

Dar ținînd seama de relația:

$$\frac{R}{C_V}+1 = \left(\frac{C_p}{C_V}-1\right)\frac{1-\frac{p_i}{p}}{1+\frac{p_i}{p}}+1$$

se găsește:

$$\left(\frac{R}{C_V}+1\right)(p+p_i)-2p_i = p\gamma\left(1-\frac{p_i}{p}\right);\ \gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Introducînd această relație în expresia coeficientului $K_S^{(r)}$ obținem pentru acesta:

$$K_S^{(r)} = K_S^{(i)}\frac{1}{1-\frac{p_i}{p}} > K_S^{(i)};\quad K_S^{(i)} = -\frac{1}{\gamma p}.$$

Scanned with OKEN Scanner

b) Ţinînd seama de expresia coeficientului $K_S^{(r)}$ găsită precum şi de expresia coeficientului $K_T^{(r)}$ determinată în problema 8.1.2 *a*, rezultă:

$$\frac{K_T^{(r)}}{K_S^{(r)}} = \frac{K_T^{(i)}}{K_S^{(i)}} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

Combinînd expresiile pentru $\Lambda_p^{(r)}$ şi $C_p - C_V$ putem scrie:

$$\gamma - 1 = \frac{K_T^{(r)}}{K_S^{(r)}} - 1 = \frac{R}{C_V} \cdot \frac{\Lambda_p^{(r)}}{\Lambda_p^{(i)}},$$

de unde

$$\frac{K_T^{(r)}}{K_S^{(r)}} = 1 + \frac{2}{i}\frac{\Lambda_p^{(r)}}{\Lambda_p^{(i)}} = 1{,}4008; \; C_V = \frac{i}{2}R; \; i = 5.$$

c) $\gamma = \dfrac{K_T^{(r)}}{K_S^{(r)}} = 1{,}4008.$

d) $\dfrac{p_i}{p} = \dfrac{\Lambda_p^{(r)} - \Lambda_p^{(i)}}{\Lambda_p^{(r)} + \Lambda_p^{(i)}} \approx 10^{-3}.$

8.2.5. Lucrul mecanic în cazul de faţă se exprimă:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p_i \mathrm{d}V = \nu^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right),$$

de unde

$$m = \mu \left[\frac{LV_1}{a\left(1 - \dfrac{V_1}{V_2}\right)}\right]^{1/2} = 20 \text{ kg}.$$

8.2.6. Cu ajutorul relaţiei (8.10), ţinînd seama de ecuaţiile (8.1) şi (8.4) se găseşte:

$$(\Delta U)_{v\cdot d\cdot W\cdot} = \nu\left[C_V(T_2 - T_1) - \nu a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)\right],$$

$$(\Delta U)_{D\cdot} = \nu\left[C_V(T_2 - T_1) - \frac{3}{2}\nu^{2/3}a'\left(\frac{1}{V_2^{2/3}} - \frac{1}{V_1^{2/3}}\right)\right],$$

$$(\Delta U)_{v\cdot d\cdot W\cdot} = (\Delta U)_D \Rightarrow \nu^{1/3}a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = \frac{3}{2}a'\left(\frac{1}{V_2^{2/3}} - \frac{1}{V_1^{2/3}}\right),$$

de unde

$$a' = \frac{2}{3}\frac{\nu^{1/3}a}{V_1^{1/3}} \frac{\dfrac{V_1}{V_2} - 1}{\left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{2/3} - 1} \approx 1{,}73 \cdot 10^6 \frac{\text{N}\cdot\text{m}^3}{\text{kmol}^{5/3}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

8.3. IZOTERMELE GAZULUI REAL. CURBA BOYLE ŞI STAREA CRITICĂ

8.3.1. *a)* Panta unei izoterme în reprezentarea Amagat se exprimă :

$$\left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T = pV\left[\frac{1}{p} + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right].$$

Ţinînd seama că : $K_T^{(i)} = -\frac{1}{p}$; $K_T^{(r)} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, rezultă :

$$\left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T = -pV(K_T^{(r)} - K_T^{(i)}).$$

Pentru partea descendentă a unei izoterme avem : $\left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T < 0 \Rightarrow K_T^{(r)} > K_T^{(i)}$, ceea ce înseamnă că gazul real în stările de pe această parte a izotermei este mai comprimabil decît gazul ideal. Aceasta este o dovadă a faptului că la presiuni scăzute domină forţele de atracţie dintre molecule. Pentru partea ascendentă a izotermei avem : $\left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T > 0 \Rightarrow K_T^{(r)} < K_T^{(i)}$, adică gazul real în stările de pe această parte a izotermei este mai puţin comprimabil decît gazul ideal. Aceasta dovedeşte că la presiuni mari domină forţele de respingere dintre molecule.

b) Ţinînd seama de (8.20) rezultă pentru curba Boyle :

$$K_T^{(r)} = K_T^{(i)}, \frac{1}{p} = \frac{1 - \frac{\nu b}{V}}{p - \frac{\nu^2 a}{V^2} + \frac{2\nu^3 ab}{V^3}},$$

de unde ecuaţia curbei Boyle este dată de relaţia :

$$p_B V_B = \frac{\nu^2 a}{V_B}\left(\frac{V_B}{\nu b} - 2\right).$$

c) În starea Boyle trebuie să fie satisfăcute ecuaţiile (8.21). Din ecuaţia de stare pentru punctele de pe curba Boyle şi ecuaţia curbei Boyle, temperatura se exprimă :

$$T = \frac{a}{bR}\left(1 - \frac{\nu b}{V_B}\right),$$

$$\lim_{V_B \to \infty} \frac{a}{bR}\left(1 - \frac{\nu b}{V_B}\right) = \frac{a}{bR} = T_B.$$

Din figura 8.1*a* se observă că pentru $T > T_B$, pantele izotermelor sînt pozitive şi deci : $K_T^{(r)} < K_T^{(i)}$.

d) Introducînd în ecuaţia Boyle $V_B = V_B(T)$ şi în locul lui T, parametrul T_B, rezultă :

$$p_B V_B = \nu R T_B.$$

În starea Boyle, gazul real se comportă ca şi gazul ideal.

Scanned with OKEN Scanner

8.3.2. Ţinînd seama de rezultatele din problema precedentă, parametrii căutaţi se exprimă:

$$V_B = \frac{\nu b}{1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{1/2}} = 0{,}462 \text{ m}^3;$$

$$p_B = \frac{\nu^2 a}{V_B^2}\left(\frac{V_B}{\nu b} - 2\right) \approx 10^7 \frac{\text{N}}{\text{m}^2};$$

$$T = \frac{4}{9} T_B = 189{,}2 \text{ K}.$$

8.3.3. *a)* Combinînd ecuaţia curbei Boyle cu ecuaţia $V_B = V_B(T)$ rezultă:

$$p_B V_B = \nu R T_B \left[2\left(\frac{T}{T_B}\right)^{1/2} - 1\right].$$

b) $$\nu = \frac{p_B V_B}{R T_B \left[2\left(\frac{T}{T_B}\right)^{1/2} - 1\right]} = 5 \text{ kmol};$$

$$T = \frac{1}{2} T_B = \frac{1}{2}\frac{a}{Rb} \approx 259 \text{ K}.$$

8.3.4. *a)* Notînd în ecuaţia termică de stare (8.1) presiunea cu p' şi folosind ecuaţia gazului ideal, $pV = \nu RT$, abaterea de la idealitate se exprimă:

$$\frac{p' - p}{p} = \frac{V}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{RTV} - 1.$$

Din condiţia $\frac{p' - p}{p} = 0$, rezultă: $V_0 = \frac{\nu b}{1 - \frac{T}{T_B}} = 1{,}278 \text{ m}^3$;

b) $\frac{p' - p}{p} > 0 \Rightarrow V_1 < \frac{\nu b}{1 - \frac{T}{T_B}} = V_0.$

$$\frac{p' - p}{p} < 0 \Rightarrow V_2 > \frac{\nu b}{1 - \frac{T}{T_B}} = V_0.$$

Se constată următoarele:

— cînd $V_1 < V_0$, gazul considerat real este mai puţin comprimabil decît în cazul cînd ar fi ideal. În acest caz domină forţele de respingere şi deci: $\frac{p_i}{p} \ll 1$;

— cînd $V_2 > V_0$, gazul real este mai comprimabil decît în cazul cînd ar fi ideal. De data aceasta domină forţele de atracţie dintre molecule şi deci: $\frac{\nu b}{V} \ll 1$.

Scanned with OKEN Scanner

8.3.5. *a)* Utilizînd ecuaţia Diterici (8.3) rezultă:

$$K_T^{(r)} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p\left(\frac{a}{RTV} - \frac{V}{V - \nu b}\right)},$$

$$K_T^{(r)} = K_T^{(i)} \Rightarrow \frac{1}{p} = -\frac{1}{p\left(\frac{a}{RTV} - \frac{V}{V - \nu b}\right)} \Rightarrow V_B = \frac{\nu b}{1 - \frac{RTb}{a}}.$$

Ecuaţia (8.3) este satisfăcută şi în punctele curbei Boyle, iar dacă introducem în ea expresia lui V_B găsită mai sus, se obţine ecuaţia Boyle în următoarea exprimare:

$$p_B V_B = \frac{\nu a}{b} e^{1 - \frac{a}{RTb}}.$$

b) $V_B = V_B(T) \Rightarrow T = \frac{a}{Rb}\left(1 - \frac{\nu b}{V_B}\right)$.

Temperatura Boyle se obţine astfel:

$$\lim_{V_B \to \infty} \frac{a}{Rb}\left(1 - \frac{\nu b}{V_B}\right) = \frac{a}{Rb} = T_B.$$

c) Introducînd expresia temperaturii T_B în ecuaţia curbei Boyle, se obţine:

$$p_B V_B = \nu R T_B.$$

8.3.6. *a)* Pornind de la ecuaţia Diterici (8.4) se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu RTV}{(V - \nu b)^2} + \frac{2}{3}\frac{\nu^{5/3} a}{V^{5/3}}\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0,$$

de unde

$$\frac{\nu^{1/3} RTb}{(V_B - \nu b)^2} = \frac{2}{3}\frac{a}{V_B^{5/3}}.$$

Introducînd această ultimă relaţie în ecuaţia (8.4) scrisă pentru curba Boyle, se obţine:

$$p_B V_B = \frac{\nu^{2/3} a}{3bV_B^{2/3}}(2V_B - 5\nu b).$$

b)

$$T = \frac{2}{3}\frac{a}{\nu^{1/3} Rb} V_B^{1/3}\left(1 - \frac{\nu b}{V_B}\right)^2,$$

$$\lim_{V_B \to \infty} \frac{2}{3}\frac{a}{\nu^{1/3} Rb} V^{1/3}\left(1 - \frac{\nu b}{V_B}\right)^2 \to \infty \Rightarrow T_B \to \infty.$$

Faptul că $T_B \to \infty$ înseamnă că nu există o stare fizică Boyle în acord cu această ecuaţie.

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația curbei Boyle mai poate fi scrisă sub forma:

$$p_B V_B = \frac{\nu RT}{\left(1 - \frac{\nu b}{V_B}\right)^2}\left(1 - \frac{5\nu b}{2V_B}\right).$$

Presupunînd în această ecuație că $V_B \to \infty \Rightarrow T = T_B$ rezultă:

$$p_B V_B = \nu R T_B.$$

8.3.7. Din relația (8.6) obținem: $\sigma = \left(\frac{3b}{2\pi N_0}\right)^{1/3}$.

Din (8.25): $b = \frac{RT_c}{8p_c}$ și introducînd în relația de mai sus rezultă:

$$\sigma = \left(\frac{3kT_c}{16\pi p_c}\right)^{1/3},$$

unde k este constanta Boltzmann.

Dar din ecuația stării critice, $p_c V_c = \frac{3}{8}\nu R T_c$, se obține $\frac{p_c}{T_c} = \frac{3R\rho_c}{8\mu}$, cu care pînă la urmă putem scrie:

$$\sigma = \left(\frac{\mu}{2\pi N_0 \rho_c}\right)^{1/3} \approx 2{,}7 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

8.3.8. Din ecuația stării critice se obține:

$$\rho_c = \frac{8\mu p_c}{3RT_c} = 3{,}436 \cdot 10^2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

8.3.9. *a)* În acest caz, ecuațiile (8.24) devin:

$$p_c = \frac{\nu RT_c}{V_c - \nu b} e^{-\frac{\nu a}{RT_c V_c}};$$

$$\frac{1}{V_c - \nu b} = \frac{\nu a}{RT_c V_c^2};$$

$$\frac{2}{(V_c - \nu b)^2} - \frac{2\nu a}{RT_c V_c^2 (V_c - \nu b)} - \frac{2\nu a}{RT_c V_c^3} + \left(\frac{\nu a}{RT_c V_c^2}\right)^2 = 0.$$

Rezolvînd acest sistem de ecuații rezultă:

$$V_c = 2\nu b\,;\; p_c = \frac{a}{4b^2 e^2}\,;\; T_c = \frac{a}{4bR}.$$

Cu aceste rezultate, ecuația stării critice se exprimă:

$$p_c V_c = \frac{2\nu}{e^2} RT_c.$$

b) Utilizînd ecuația stării critice, rezultă:

$$\rho_c = \frac{p_c \mu e^2}{2RT_c} \approx 3{,}3 \cdot 10^2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

Scanned with OKEN Scanner

8.3.10. *a)* De data aceasta, ecuațiile (8.24) devin:

$$p_c = \frac{\nu RT_c}{V_c - \nu b} - \frac{\nu^{5/3}a}{V_c^{5/3}}; \quad \frac{5}{3}\frac{(V_c - \nu b)^2}{V_c^{8/3}} = \frac{RT_c}{\nu^{2/3}a}; \quad 20 \cdot \frac{(V_c - \nu b)^3}{V_c^{11/3}} = \frac{RT_c}{\nu^{2/3}a}.$$

Rezolvînd acest sistem de ecuații, rezultă:

$$V_c = 4\nu b; \quad p_c = \frac{a}{16b(4b)^{2/3}}; \quad T_c = \frac{15a}{16R(4b)^{2/3}}.$$

Combinînd aceste relații, rezultă ecuația stării critice:

$$p_c V_c = \frac{4}{15}\nu RT_c.$$

b) Densitatea în starea critică se exprimă:

$$\rho_c = \frac{15\mu p_c}{4RT_c} \approx 3{,}37 \cdot 10^2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

8.3.11. Cu ajutorul ecuației (8.1) se obține:

$$\alpha^{(r)} = \frac{1}{V} \cdot \frac{R(V - \nu b)}{RT - \frac{2\nu a}{V^3}(V - \nu b)^2};$$

$$K_T^{(r)} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{(V - \nu b)^2}{\nu\left[RT - \frac{2\nu a}{V^3}(V - \nu b)^2\right]} = -\alpha^{(r)}\frac{V - \nu b}{\nu R}.$$

Prin calcul se constată: $\alpha^{(r)}(V_c, T_c) \to \infty \Rightarrow K_T^{(r)}(V_c, T_c) \to \infty$.

8.4. ECUAȚIA TERMICĂ DE STARE REDUSĂ. LEGEA STĂRILOR CORESPONDENTE

8.4.1. Pornim de la ecuația (8.29) și de la început eliminăm cazul cînd $\omega < \frac{1}{3}$ și $\pi < -\frac{3}{\omega^2}$, care nu are semnificație fizică. Se constată că pentru $\omega \geqslant \frac{1}{3}$ și $\pi \geqslant \frac{3}{\omega^2}$, ecuația termică de stare redusă devine $\pi\omega \approx \frac{8}{3}\theta$ și gazul se comportă ca fiind ideal, iar izotermele sînt **mo**notone. Dar din ecuația (8.29) rezultă că există izoterme pentru care la o valoare a lui π corespund trei valori pentru ω, pe care le putem ordona astfel: $\omega_F < \omega_E < \omega_D$.

Panta unei izoterme se definește:

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial\omega}\right)_\theta = \frac{6}{\omega^3} - \frac{24\,\theta}{(3\omega - 1)^2}.$$

Pentru $\omega \approx \frac{1}{3}$ și $\omega \to \infty$, rezultă că termenul al doilea din membrul drept al relației de sus întrece primul termen și $\left(\frac{\partial\pi}{\partial\omega}\right) < 0$, ceea ce se întîmplă și în

Scanned with OKEN Scanner

punctele caracterizate de ω_F şi ω_D. Deci, în punctul caracterizat de ω_E trebuie ca $\left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_\theta > 0$. Cei doi termeni din expresia pantei fiind monotoni, înseamnă că între ω_D şi ω_E trebuie să fie un maxim, iar între ω_E şi ω_F un minim. În punctele de maxime şi minime este satisfăcută relaţia:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_\theta = 0 \Rightarrow \frac{(3\omega - 1)^2}{\omega^3} = 4\ \theta.$$

Utilizînd această ecuaţie împreună cu ecuaţia (8.29), se pot determina coordonatele punctelor de maxim (π_M, ω_M) şi de minim (π_m, ω_m). Eliminînd parametrul θ între aceste ecuaţii, se obţine ecuaţia curbei care delimitează domeniul stărilor instabile, care se exprimă:

$$\pi = \frac{3\omega - 2}{\omega^3}.$$

Coordonatele punctului de maxim şi punctului de inflexiune se obţin, respectiv, din condiţiile:

$$\frac{\partial \pi}{\partial \omega} = 0 \Rightarrow (\pi = 1,\ \omega = 1);$$

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega^2} = 0 \Rightarrow \left(\pi = \frac{27}{32};\ \omega = \frac{4}{3}\right).$$

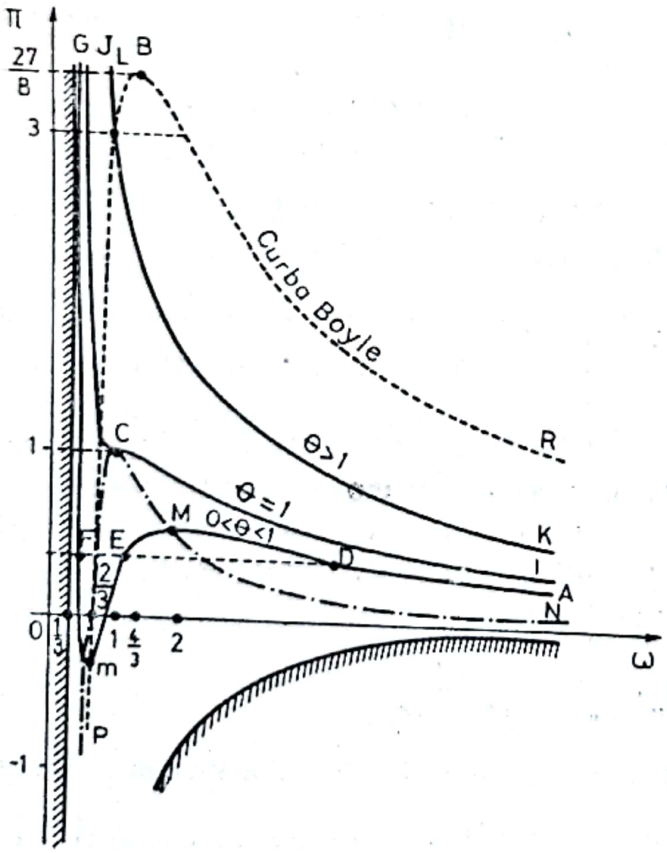


Fig. 8.4.1R

Curba poate fi trasată grafic utilizînd pentru valorile parametrilor π şi ω următorul tabel:

ω	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{4}{3}$	2	∞
π	$-27 \nearrow 0$	$\nearrow 1$	$\searrow$	$\frac{27}{32} \searrow \frac{1}{2} \searrow$		0

Punctul de maxim al acestei curbe, în care punctele de maxim şi de minim ale izotermelor se confundă, reprezintă starea critică a substanţei.

Se observă că ecuaţia (8.29) nu are soluţii comune cu ecuaţia $\pi = \frac{3\omega - 2}{\omega^3}$ pentru $\theta > 1$ (izoterme monotone), iar pentru $0 < \theta < 1$ prezintă maxime şi minime. Cele trei tipuri de izoterme sînt reprezentate grafic în figura 8.4.1R prin curbele: *AMmFG*

Scanned with OKEN Scanner

pentru $0 < \theta < 1$, ICJ pentru $\theta = 1$ și KL pentru $\theta > 1$. Curba care delimitează domeniul stărilor instabile și care este tangentă la izoterma critică este notată cu NCP.

Curba Boyle se obține eliminînd parametrul θ între ecuația (8.29) și ecuația:

$$\left(\frac{\partial \pi\omega}{\partial \omega}\right)_\theta = 0 \Rightarrow \frac{(3\omega - 1)^2}{\omega^2} = \frac{8}{3}\theta.$$

Pînă la urmă se obține:

$$\pi = \frac{3(3\omega - 2)}{\omega^2}.$$

De asemenea:

$$\lim_{\omega \to \infty} \frac{3}{8}\left(3 - \frac{1}{\omega}\right)^2 = \frac{27}{8} = \theta_B.$$

Coordonatele punctelor de maxim și de inversie se obțin, respectiv, din condițiile:

$$\frac{\partial \pi}{\partial \omega} = 0 \Rightarrow \left(\pi = \frac{27}{8};\ \omega = \frac{4}{3}\right);$$

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega^2} = 0 \Rightarrow (\pi = 3;\ \omega = 2).$$

Curba Boyle poate fi trasată grafic utilizînd pentru valorile parametrilor π, ω următorul tabel:

ω	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{4}{3}$	2	∞
π	$-27 \nearrow$	$0 \nearrow$	$3 \nearrow$	$\frac{27}{8} \searrow$	$3 \searrow$	0

În grafic, curba Boyle este notată cu RBP.

8.4.2. Introducînd expresiile parametrilor p, V și T din (8.28) în ecuațiile (8.3) și (8.4) și ținînd seama de valorile parametrilor critici din (8.26) și (8.27), rezultă:

$$\pi(2\omega - 1) = \theta e^{2\left(1 - \frac{1}{\theta\omega}\right)};$$

$$\left(\pi + \frac{4}{\omega^{5/3}}\right)(4\omega - 1) = 15\,\theta.$$

8.4.3. Scriind această ecuație redusă van der Waals (8.29) pentru fiecare gaz în parte și făcînd raportul celor două ecuații membru cu membru, rezultă:

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{9(\omega_2 - 1)}{3\omega_2 - 1} = 1{,}8.$$

Scanned with OKEN Scanner

8.4.4. *a)* Introducînd parametrii p, V și T din (8.28) în (8.1) și ținînd seama de (8.25) se obține ecuația redusă independentă de masa gazului, adică:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\,\theta.$$

b) Introducînd datele numerice în ecuația de mai sus, rezultă:

$$\theta = 4{,}2.$$

CAPITOLUL 9

APLICAȚII ALE PRINCIPIILOR TERMODINAMICII LA STUDIUL PROCESELOR ÎN GAZE REALE

9.1. FUNCȚII CARACTERISTICE

9.1.1. În condițiile problemei, relația (8.21) devine:

$$H_2 - H_1 = \Delta H = \nu C_p (T_2 - T_1).$$

Scriind pentru cele două stări ecuația (8.1), variația de temperatură se exprimă:

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{\nu R}\left\{pV_1\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right) + \frac{\nu^2 a}{V_1}\left(\frac{V_1}{V_2} - 1\right) + \frac{\nu^3 ab}{V_1^2}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2\right]\right\}.$$

Ținînd seama în această relație de raportul dat al volumelor rezultă:

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{\nu R}\left(p_1 V_1 - \frac{\nu^2 a}{2V_1} + \frac{3\nu^3 ab}{4V_1^2}\right).$$

Introducînd expresia variației de temperatură în prima relație și ținînd seama că $C_p = \frac{7}{2}R$, iar $V_c = 3\nu b$, presiunea se exprimă:

$$p = \frac{\Delta H}{24\nu b} + \frac{a}{24b^2} \approx 1{,}567 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

9.1.2. Ținînd seama în relația (8.18) de condițiile problemei, precum și de (8.13) și (8.1), rezultă:

$$\delta Q = \frac{\nu RT}{V - \nu b}\,\mathrm{d}V,$$

de unde

$$Q = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} \Rightarrow T = \frac{Q}{\nu R \ln \dfrac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}} = 300\ \text{K}.$$

Scanned with OKEN Scanner

9.1.3. În cazul destinderii unui gaz real în vid, nu se efectuează lucru mecanic și principiul I se scrie:

$$dU = \delta Q,$$

unde

$$dU = \nu C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV.$$

Într-un proces izoterm, $dT = 0$ și ținînd seama de ecuația van der Waals, rezultă:

$$\delta Q = \frac{\nu^2 a}{V^2} dV.$$

Integrînd această relație se obține:

$$Q = \nu^2 a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = \frac{\nu^2 a}{V_2} \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right),$$

de unde

$$V_2 = \frac{\nu^2 a}{Q} \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) = 1{,}6 \text{ m}^3.$$

9.1.4. Variația de energie într-un proces izoterm se exprimă:

$$\Delta U = \frac{\nu^2 a}{V_2} \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) = 2{,}4 \cdot 10^6 \text{ J}.$$

9.1.5. *a)* Ținînd seama în (9.1) de ecuația (8.1) și de condițiile problemei, se găsește:

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{1 - \frac{\nu b}{V_2}}{1 - \frac{\nu b}{V_1}} = \nu R \ln \frac{8}{5} = 3{,}9 \cdot 10^4 \text{ J/K}.$$

De asemenea, din soluția problemei precedente avem:

$$\Delta U = \frac{\nu^2 a}{V_2} \left(\frac{V_2}{V_1} - 1 \right) = \frac{\nu a}{18b} = 2{,}39 \cdot 10^6 \text{ J}.$$

b) $Q = T\Delta S = 7{,}8 \cdot 10^6$ J.

c) $L = Q - \Delta U = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} + \nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 5{,}41 \cdot 10^6$ J.

d) Din relația $F = U - TS$, pentru procesul izoterm rezultă:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -L = -5{,}41 \cdot 10^6 \text{ J}.$$

9.1.6. *a)* Fie rețeaua izotermelor van der Waals reprezentate grafic în figura 9.1.6R. Sistemul în care are loc o transformare de fază de speța I este în echilibru cînd sînt îndeplinite condițiile: $p = \text{const.}$, $T = \text{const.}$ și $\mu(p, T) = \text{const.}$, unde $\mu(p, T)$ este potențialul chimic al substanței. Primele două

Scanned with OKEN Scanner

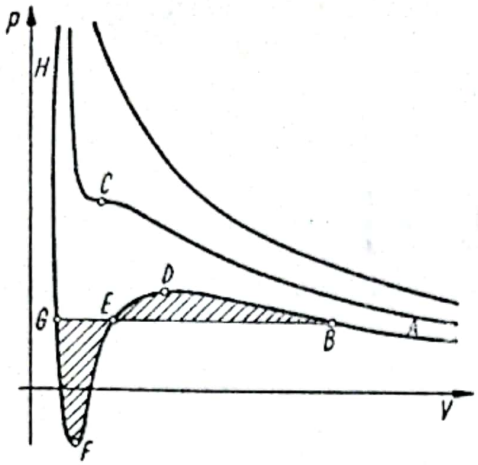


Fig. 9.1.6R

condiţii arată că punctele B, E şi G reprezintă stări de echilibru dacă se găsesc pe acelaşi palier. Acestea însă nu sînt condiţii suficiente. Să considerăm variaţia potenţialului chimic în procese izoterme:

$$\mathrm{d}\mu(p,\ T) = v\ \mathrm{d}p,$$

unde v este volumul specific al substanţei. Cu aceasta obţinem:

$$\mu(E) - \mu(B) = \int_{BDE} v\mathrm{d}p =$$
$$= S_{BDEB} \Rightarrow \mu(E) > \mu(B);$$
$$\mu(E) - \mu(G) = \int_{EFG} v\mathrm{d}p =$$
$$= S_{EFGE} \Rightarrow \mu(E) > \mu(G),$$

unde S_{BDEB} şi S_{EFGE} sînt, respectiv, ariile cuprinse între porţiunile BDE şi EFG ale izotermei şi axa absciselor.

Stările B şi G reprezintă, respectiv, vapori saturanţi şi lichid, adică sînt stabile (de echilibru). Din relaţiile de mai sus rezultă că stările de tipul E nu sînt stabile.

h) Combinînd relaţiile de la punctul *a)* rezultă:

$$\mu(G) - \mu(B) = S_{BDEB} - S_{EFGE}.$$

Dacă palierul este trasat astfel încît $\mu(G) = \mu(B)$, adică stările G şi B sînt de echilibru, atunci $S_{BDEB} = S_{EFGE}$. Dacă palierul este trasat mai sus, rezultă: $S_{BDEB} < S_{EFGE} \Rightarrow \mu(G) < \mu(B)$, adică starea lichidă este stabilă, iar starea gazoasă este metastabilă. Dacă palierul este trasat mai jos decît cel de echilibru, atunci $\mu(G) > \mu(B)$ şi deci starea gazoasă este stabilă, iar starea lichidă este nestabilă. Deci la o temperatură dată, coexistă cele două faze, cînd $p_B = p_G = p_v$ care este presiunea vaporilor saturanţi. Stările de pe porţiunea BD sînt metastabile (vapori suprasaturanţi) şi la fel stările de pe porţiunea FG sînt metastabile (lichid supraîncălzit).

Faptul că la echilibru $S_{BDEB} = S_{EFGE}$ reprezintă regula Maxwell.

c) Am stabilit la punctul *a)* că stările reprezentate pe porţiunea DEF a izotermei sînt instabile. Dar în raţionament, am folosit relaţia $\mathrm{d}\mu = v\ \mathrm{d}p$, ca fiind adevărată şi pentru aceste stări, ceea ce nu se poate justifica. Din această cauză, demonstraţia termodinamică de mai sus nu este întru totul riguroasă. Rezultatul este corect şi se poate obţine şi pe o cale riguroasă.

9.1.7. Considerăm din nou izotermele van der Waals, reprezentate în figura 9.1.7R. Condiţiile de echilibru pentru stările B(vapori) şi G(lichid) sînt conţinute în condiţia de minim a potenţialului Gibbs, adică:

$$G_B(p,\ T) = G_G(p,\ T)$$

sau

$$U_B + pV_B - TS_B = U_G + pV_G - TS_G,$$
$$U_B - U_G - T\,(S_B - S_G) = p\,(V_G - V_B).$$

Scanned with OKEN Scanner

După cum se știe, în cazul transformărilor de fază vapori-lichid se poate trece în mod continuu din starea B în starea G pe drumul BIG ocolind domeniul stărilor nestabile. Pentru procesul stărilor stabile, avem:

$$U_B - U_G = \nu \int_G^B C_V(T)\mathrm{d}T + \int_G^B \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V,$$

$$S_B - S_G = \nu \int_G^B C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \int_G^B \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V,$$

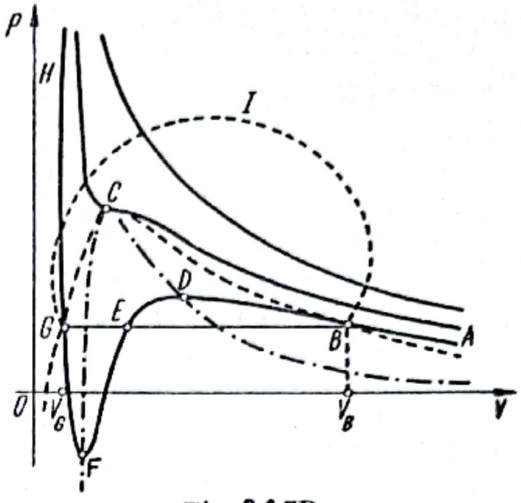


Fig. 9.1.7R

unde am ținut seama că pentru gazul van der Waals, $C_V = C_V(T)$. Deoarece B și G sînt pe aceeași izotermă, termenii care depind de T se anulează și se obține:

$$U_B - U_G = \nu^2 a\left(\frac{1}{V_G} - \frac{1}{V_B}\right),$$

$$S_B - S_G = \nu R \ln \frac{V_B - \nu b}{V_G - \nu b}.$$

Cu aceste relații se poate scrie:

$$U_B - U_G - T(S_B - S_G) = \nu^2 a\left(\frac{1}{V_G} - \frac{1}{V_B}\right) - \nu RT \ln \frac{V_B - \nu b}{V_G - \nu b} = -p(V_B - V_G).$$

Dar considerînd că ecuația van der Waals ar fi adevărată pentru toate stările (incluzînd și pe cele metastabile și nestabile), am obține:

$$\int_{GFEDB} p\,\mathrm{d}V = \int_{V_G}^{V_B}\left(\frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)\mathrm{d}V = \nu RT \ln \frac{V_B - \nu b}{V_G - \nu b} - \nu^2 a\left(\frac{1}{V_G} - \frac{1}{V_B}\right).$$

Din aceste relații se obține în final:

$$\int_{GFEDB} p\,\mathrm{d}V = p(V_B - V_G) \Rightarrow S_{GFEBV_BV_GG} = S_{GBV_BV_G}$$

și deci

$$S_{EDBE} = S_{GFEG},$$

adică regula lui Maxwell demonstrată riguros.

9.1.8. Randamentul mașinii Carnot reversibile se exprimă:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1},$$

unde Q_1 și Q_2 sînt cantitățile de căldură schimbate de substanța de lucru (gaz van der Waals) cu termostatele de temperaturi T_1 și T_2. Utilizînd rezultatul problemei 9.1.2, aceste cantități se exprimă:

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}, \quad Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_3 - \nu b}{V_4 - \nu b},$$

Scanned with OKEN Scanner

unde V_1, V_2, V_3 și V_4 sînt volumele ce corespund punctelor de intersecție ale izotermelor cu adiabatele care alcătuiesc ciclul Carnot. Cu acestea, randamentul se exprimă :

$$\eta = 1 - \frac{\nu R T_2 \ln \dfrac{V_3 - \nu b}{V_4 - \nu b}}{\nu R T_1 \ln \dfrac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}}.$$

Scriind ecuația adiabatei, $T(V - \nu\ b)^{\gamma} = \text{const}$, pentru stările $2 \to 3$ și $4 \to 1$ de pe ciclu, rezultă :

$$\frac{V_3 - \nu b}{V_4 - \nu b} = \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}$$

și deci

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

9.1.9. Ținînd seama de ecuația (8.1) în (9.1), variația de entropie se exprimă :

$$\Delta S = \nu \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} \right),$$

de unde

$$\nu = \frac{\Delta S}{C_V \ln \dfrac{T_2}{T_1} + R \ln \dfrac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}} = 10 \text{ kmol}.$$

9.1.10. *a*) Condițiile de echilibru a celor două faze în stările reprezentate prin punctele B și F în figura 9.1.10 R,*a* se exprimă :

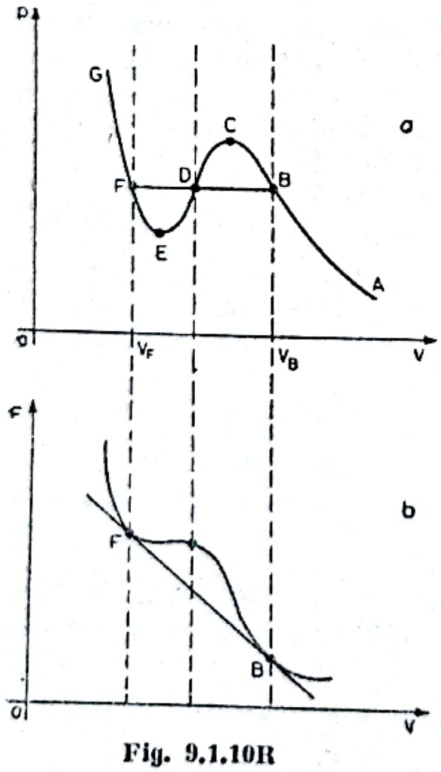


Fig. 9.1.10R

$T = \text{const.}$, $p = \text{const.}$, $\mu\,(p, T) = \text{const.}$, $\Rightarrow G_B = G_F$,
unde $G = F + pV$ reprezintă potențialul Gibbs al sistemului. Dar $p = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T$, unde $\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ este panta curbei $F(V, T)$ pentru T fixat. Atunci $p = \text{const.} \Rightarrow p = -\left(\dfrac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_T = -\left(\dfrac{\partial F_F}{\partial V_F}\right)_T$. De asemenea, $G_B = G_F \Rightarrow F_B + pV_B = F_F + pV_F$ și $p = -\dfrac{F_F - F_B}{V_F - V_B}$. Aceste relații arată că punctelor B și F din figura 9.1.10 R, *a* le corespund punctele B și F din figura 9.1.10 R, *b*, unde am reprezentat $F\,(V,\ T)$ în funcție de V. Pe acest grafic, punctele B și F se află pe aceeași tangentă la curbă.

b) Se observă că $p = -\dfrac{F_F - F_B}{V_F - V_B}$ este echivalentă cu relația :

$$\int_{V_F}^{V_B} p\, dV = p\,(V_B - V_F) = F_F - F_B,$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde rezultă :

$$S_{FECBV_BV_F} = S_{FBV_BV_F} = p\,(V_B - V_F) = A.$$

Deci :

$$F_F - F_B = p\,(V_B - V_F) = A = 4 \cdot 10^4\ \text{J},$$

$$p = \frac{F_F - F_B}{V_B - V_F} = 2 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

9.2. PROCESE DE RĂCIRE CU GAZE REALE

9.2.1. În cazul destinderii adiabatice în vid este adevărată relația (9.3) în care, dacă ținem seama de (8.1), obținem :

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}\right)_U = -\frac{\nu a}{C_V} \cdot \frac{1}{V^2} \Rightarrow \mathrm{d}T = -\frac{\nu a}{C_V}\frac{\mathrm{d}V}{V^2}.$$

Integrînd între cele două stări, rezultă :

$$T_2 - T_1 = -\frac{\nu a}{C_V}\int_{V_1}^{V_1+V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V^2} = \frac{\nu a}{C_V}\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_1+V_2}\right).$$

Din aceasta, numărul de kilomoli se exprimă : $\nu = \frac{C_V(T_1 - T_2)V_1}{a}\left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right) =$ $= 1{,}66$ kmol.

9.2.2. *a*) Transformarea fiind adiabatică și fără efectuare de lucru mecanic în exterior, energia internă se conservă :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0.$$

Energia internă a gazului din cele două vase, în starea inițială, se exprimă:

$$U_1 = 2\,\nu C_V T - \nu^2 a\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right),$$

iar energia internă a gazului din cele două vase în starea finală :

$$U_2 = 2\,\nu C_V T' - \frac{4\nu^2 a}{V_1 + V_2}.$$

Introducînd ultimele două relații în prima, rezultă :

$$T' - T = -\frac{\nu a\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right)^2}{2C_V V_2\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right)}.$$

În cazul în care $\frac{V_2}{V_1} = 4$, rezultă $T' - T < 0$, adică gazul se răcește.

b) Notînd $\frac{V_2}{V_1} = x$, din ultima relație rezultă :

$$V_2 = \frac{\nu a(x-1)^2}{2C_V(T - T')(x+1)} = 90\ \text{m}^3.$$

Scanned with OKEN Scanner

9.2.3. Pentru coeficientul diferențial Joule-Thomson, utilizăm relația (9.4). Folosind ecuația van der Waals (8.1) sub forma dezvoltării în serie pînă la al doilea coeficient virial, $p \approx \frac{\nu RT}{V} + \frac{\nu^2(RTb - a)}{V^2}$, obținem:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}\left[1 + \frac{\nu}{V}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)\right].$$

Cu aceasta se găsește:

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right).$$

Pentru temperatura de inversie T_i pentru care $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_H = 0$ rezultă:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}.$$

Comparînd aceasta cu expresia temperaturii critice (8.25) se află relația:

$$T_i = \frac{27}{4} T_c.$$

Din expresia coeficientului $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_H$, stabilită mai sus, se poate scrie următoarea ecuație diferențială:

$$\mathrm{d}p = \frac{C_p}{\frac{2a}{RT} - b}\,\mathrm{d}T$$

sau sub formă integrală:

$$\Delta p = \frac{C_p R}{2a}\int_{T_1}^{T_2} \frac{T\,\mathrm{d}T}{1 - \frac{bR}{2a}T}.$$

Integrînd prin părți și ținînd seama că $\int \ln x\,\mathrm{d}x = x \ln x - x$, se găsește:

$$\Delta p = \frac{C_p T_i}{b}\left(1 + \frac{T_1 - T_2}{T_i} + \ln\frac{T_1 - T_i}{T_2 - T_i}\right),$$

în care, dacă se introduc valorile date pentru parametrii care intervin, obținem:

$$\Delta p = \frac{C_p T_i}{b}\left(\frac{7}{6} + \ln 3\right) \approx 3{,}5 \cdot 10^5 \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}.$$

9.2.4. Pentru a stabili ecuația curbei de inversie, pornim de la relația (9.4) exprimată în funcție de parametrii reduși, pe care o egalăm cu zero obținînd:

$$\theta\left(\frac{\partial \omega}{\partial \theta}\right)_\pi - \omega = 0.$$

Scanned with OKEN Scanner

Cînd gazul real se supune ecuației van der Waals (8.29), se găsește:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial \theta}\right)_{\pi} = \frac{8}{3\left(\pi - \frac{3}{\omega^2} + \frac{2}{\omega^3}\right)}.$$

Introducînd pe $\left(\frac{\partial \omega}{\partial \theta}\right)_{\pi}$ în prima relație și ținînd seama încă o dată de ecuația (8.29), rezultă:

$$\pi_i = \frac{9}{\omega_i}\left(2 - \frac{1}{\omega_i}\right).$$

Combinînd această relație cu ecuația (8.29) se găsește $\omega_i = \omega_i(\theta_i)$, sub forma:

$$\omega_i = \frac{1}{3 - 2\sqrt{\frac{\theta_i}{3}}}.$$

În sfîrșit, introducînd această expresie a lui ω_i în ecuația (8.29) se obține ecuația curbei de inversie în următoarea exprimare:

$$\pi_i = 24\sqrt{3\theta_i} - 12\theta_i - 27.$$

Pentru a reprezenta grafic această curbă în figura 9.2.4R, utilizăm următorul tabel:

θ_i	$\frac{3}{4}$	3	$\frac{27}{4}$
π_i	0 ↗	9 ↘	0

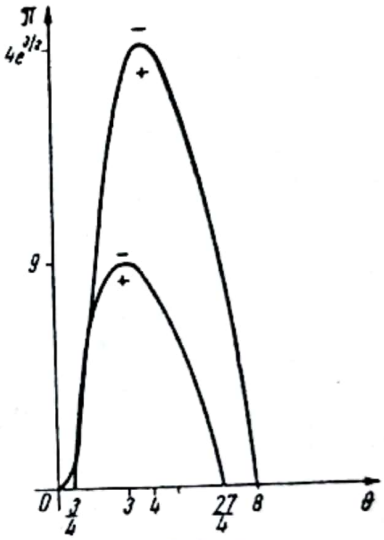


Fig. 9.2.4R

Această curbă separă domeniul stărilor pentru care coeficientul Joule-Thomson $\left(\frac{dT}{dp}\right)_H > 0$ (gazul se răcește în procesul Joule-Thomson) de domeniul stărilor pentru care $\left(\frac{dT}{dp}\right)_H < 0$ (gazul se încălzește). În general, există două valori pentru temperatura de inversie la o presiune dată. Pentru un gaz nu prea dens ($\pi \to 0$) se regăsește valoarea $\theta_i = \frac{27}{4}$ de la problema precedentă.

Cînd gazul real se supune ecuației Diterici (9.30), relația (9.4) egalată cu zero devine:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial \theta}\right)_{\pi} = \frac{\omega}{\theta}.$$

De asemenea,

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial \theta}\right)_{\pi} = \frac{1 + \frac{2}{\theta\omega}}{2\left(\frac{\theta}{2\omega - 1} - \frac{1}{\omega^2}\right)},$$

Scanned with OKEN Scanner

unde am ţinut seama din nou de ecuaţia (8.30). Combinînd aceste relaţii, obţinem :

$$\omega_i = \frac{4}{8 - \theta_i}.$$

După ce se introduce valoarea lui ω_i în ecuaţia (8.30) scrisă în punctele de pe curba de inversie, se obţine ecuaţia acestei curbe sub forma :

$$\pi_i = (8 - \theta_i)e^{\left(\frac{5}{2} - \frac{4}{\theta}\right)}.$$

Reprezentarea grafică a acestei ecuaţii este dată în figura 9.2.4R şi este realizată utilizînd următorul tabel :

θ_i	0		4		8
π_i	0	↗	$4e^{3/2}$	↘	0

Se constată că şi în acest caz există în general două temperaturi de inversie, iar în cazul gazului nu prea dens ($\pi \to 0$) rezultă $\theta_i = 8$.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 10

DILATAREA LICHIDELOR

10.1. COEFICIENȚI DE DILATARE

10.1.1. Expresiile celor două greutăți sînt:

$$G_1 = \rho_0 V_0 g \frac{1+\gamma_s t_1}{1+\gamma_l t}, \quad G_2 = \rho_0 V_0 g \frac{1+\gamma_s t_2}{1+\gamma_l t_2}.$$

Efectuînd calculele și neglijînd termenii în $\gamma_l \gamma_s$ obținem:

$$\gamma_l = \frac{G_1 - G_2 + \gamma_s (G_1 t_2 - G_2 t_1)}{G_2 t_2 - G_1 t_1}.$$

10.1.2. Volumele picnometrului la cele două temperaturi, precum și masele respective de lichid sînt:

$$V_{1s} = V_{0s}(1+\gamma_s t_1), \; V_{2s} = V_{0s}(1+\gamma_s t_2);$$

$$m_1 = \rho_0 V_{0s} \frac{1+\gamma_s t_1}{1+\gamma_{al} t_1}, \quad m_2 = \rho_0 V_{0s} \frac{1+\gamma_s t_2}{1+\gamma_{al} t_2}.$$

Dacă efectuăm calculele și neglijăm termenii în $\gamma_s \gamma_{al}$ obținem:

$$\gamma_{al} = \frac{m_1(1+\gamma_s t_2) - m_2(1+\gamma_s t_1)}{m_1 t_1 - m_2 t_2}.$$

10.1.3. Scriem expresiile densității la temperaturile 10 și 20°C:

$$\rho_{10^\circ} = \rho_{4^\circ} \frac{1+4\gamma_{4^\circ}}{1+10\gamma_{4^\circ}},$$

$$\rho_{20^\circ} = \rho_{10^\circ} \frac{1+10\gamma_{10^\circ}}{1+20\gamma_{10^\circ}} = \rho_{4^\circ} \frac{1+4\gamma_{4^\circ}}{1+10\gamma_{4^\circ}} \cdot \frac{1+10\gamma_{10^\circ}}{1+20\gamma_{10^\circ}}.$$

Din tabele aflăm: $\gamma_{4^\circ} = 4{,}8 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$, $\gamma_{10^\circ} = 15{,}0 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$.

Dacă facem înlocuirile respective obținem:

$$\rho_{20^\circ} = 998{,}7 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}.$$

Scanned with OKEN Scanner

10.1.4.

$$H_1 = H_0 + \Delta H,$$

$$\Delta H = H_0 \gamma_{ap} t_1 = H_0 (\gamma_{Hg} - 3\alpha) t_1,$$

$$H_1 = H_0 [1 + (\gamma_{Hg} - 3\alpha) t_1], \quad H_1 = 750{,}5 \text{ mm}.$$

10.1.5. Aplicăm legile dilatării volumice:

$$\Delta V_l = V_0 - V_l = - S l_0 \gamma_l t, \quad \Delta V_s = V_{0s} - V_s = - S_{l0} \gamma_s t.$$

Din considerente geometrice:

$$\Delta l = \frac{\Delta V_l - \Delta V_s}{S} = l_0 t (\gamma_s - \gamma_l).$$

Pentru temperatură rezultă:

$$t = - \frac{\Delta l}{l_0 (\gamma_l - \gamma_s)},$$

$$t = - 25°\text{C}.$$

10.1.6. Din condiția echilibrului hidrostatic rezultă:

$$p_1 = p_2, \quad \frac{h_1}{1 + \gamma t_1} = \frac{h_2}{1 + \gamma t_2};$$

$$\gamma = \frac{h_2 - h_1}{h_1 t_2 - h_2 t_1}, \quad \gamma = 5{,}05 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ (glicerină)}.$$

10.1.7. Fie V_{01} și V_{02} volumele la 0°C ale celor două mase de lichid, γ coeficientul de dilatare volumică, iar c căldura specifică. Variația totală a volumului se scrie:

$$\Delta V_a = \Delta V_1 + \Delta V_2 = V_{01} \gamma \Delta T_1 + V_{02} \gamma \Delta T_2.$$

Cantitatea totală de căldură schimbată de cele două mase de lichid este zero:

$$m_1 c \Delta T_1 + m_2 c \Delta T_2 = 0.$$

Dar volumele la 0°C se exprimă simplu prin relațiile:

$$V_{01} = \frac{m_1}{\rho_0}, \quad V_{02} = \frac{m_2}{\rho_0},$$

$$\Delta V = \frac{m_1}{\rho_0} \gamma \Delta T_1 + \frac{m_2}{\rho_0} \gamma \Delta T_2 = \frac{\gamma}{\rho_0} (m_1 \Delta T_1 + m_2 \Delta T_2).$$

Ultima paranteză este zero, deci

$$\Delta V = 0,$$

astfel încît nivelul lichidului rămîne constant la stabilirea echilibrului termic.

Scanned with OKEN Scanner

10.1.8. Din considerente geometrice și din legea dilatării volumice se pot scrie relațiile :

$$V_2 = V_1 \frac{1 + \gamma t_2}{1 + \gamma t_1};$$

$$V_2 = \frac{1}{3} \pi r_2^2 h_2, \quad V_1 = \frac{1}{3} \pi r_1^2 h_1;$$

$$\frac{r_2}{h_2} = \frac{r_1}{h_1}, \quad r_2 = k r_1, \quad h_2 = k h_1.$$

Din aceste relații se obține, după calcule simple, expresia :

$$t_2 = \frac{(1 + \gamma t_1)k^3 - 1}{\gamma}.$$

Pentru cazul particular propus în text avem :

$$t_2 = \frac{k^3 - 1}{\gamma}, \quad t_2 = 168°C.$$

10.1.9. Distanța dintre centrele de greutate menționate la cele două temperaturi sînt :

$$d_0 = \frac{l_0 - h_0}{2}, \quad d = \frac{l - h}{2}.$$

Dacă α_s este coeficientul de dilatare liniară a sticlei, iar γ_{Hg} coeficientul de dilatare volumică a mercurului, din legile dilatării rezultă :

$$l = l_0 (1 + \alpha_s t), \quad h = h_0 \frac{1 + \gamma_{Hg} t}{1 + 2\alpha_s t}.$$

Din relațiile de mai sus, după calcule simple, rezultă pentru temperatură expresia :

$$t = \frac{l_0 - h_0}{2[h_0(\gamma_{Hg} - 2\alpha_s) - 2l_0\alpha_s]}, \quad t = 113°C.$$

CAPITOLUL 11

PROPRIETĂȚI SUPERFICIALE

11.1. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

11.1.1. La întinderea unui strat subțire de cauciuc, tensiunea depinde de deformarea stratului subțire. Tensiunea superficială este determinată numai de proprietățile lichidului și nu variază la creșterea suprafeței.

11.1.2. În momentul ruperii :

$$G = mg = \pi d\sigma,$$

Scanned with OKEN Scanner

unde $m = M/N$ este masa unei picături de lichid. Atunci:

$$\sigma = \frac{mg}{\pi d} = \frac{Mg}{N\pi d} = 0{,}070 \text{ N/m}.$$

11.1.3. Datorită meniscului lichidului, presiunea aerului în contact cu meniscul va fi micşorată cu p. Deci, atunci, pe faţa superioară a plăcuţei, atmosfera va exercita o presiune cu p mai mare decît lateral şi

$$F = p\,S,$$

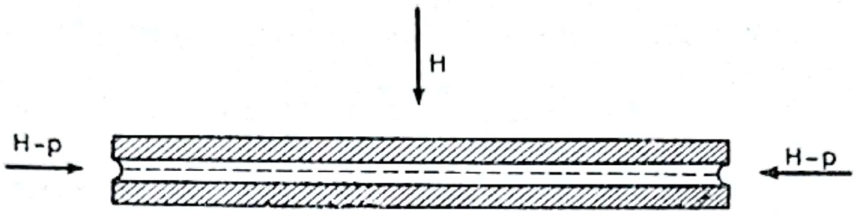


Fig. 11.1.3R

unde S este suprafaţa plăcuţei în contact cu lichidul.

Deoarece lichidul este practic incompresibil:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = S\,d,$$

adică

$$S = \frac{4\pi r^3}{3d}.$$

Folosind pentru p formula lui Laplace în cazul unui menisc cilindric se obţine:

$$F = \frac{8\pi\sigma r^3}{3d^2} = 3{,}7 \text{ N}.$$

11.1.4. Pentru comprimarea a 1 litru de aer, căci variaţia de volum este mult mai mare.

11.1.5. La echilibru, greutatea sîrmei AB este echilibrată de forţa de tensiune superficială, care tinde să strîngă pelicula. Fie l lungimea sîrmei AB şi S secţiunea ei; atunci:

$$lS\rho g = 2\sigma l,$$

avînd în vedere că pelicula este dublă.

Din relaţia precedentă rezultă că:

$$\rho = \frac{2\sigma}{Sg} = 7{,}8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3,$$

ceea ce înseamnă că sîrma conturului este din oţel.

11.1.6. Diferenţa razelor de curbură se datoreşte diferenţei de presiune hidrostatică între punctele inferior şi superior ale picăturii, care este egală cu $\rho\,g\,d$.

Scanned with OKEN Scanner

Aproximînd meniscurile în punctul superior și inferior al picăturii cu sfere, avem :

$$\rho g d = \frac{2\sigma}{\frac{d}{2}} - \frac{2\sigma}{\frac{d}{2} + \Delta R},$$

unde ΔR este tocmai diferența razelor sferelor.

Calcule algebrice duc la relația :

$$\Delta R = \frac{2\sigma}{\frac{4\sigma}{d} - \rho g d} - \frac{d}{2} = 0{,}17 \text{ mm}.$$

11.1.7. Atîta timp cît nivelul apei în sită, h, este suficient de scăzut astfel încît :

$$\rho g h < \frac{2\sigma}{r},$$

unde r este raza unei găurele a sitei, apa nu va curge din sită.

Atingînd cu degetul partea de jos a sitei, se formează un menisc cu diametrul egal cu grosimea degetului și mult mai mare decît diametrul găurii sitei, astfel că presiunea hidrostatică a apei întrece forța datorată tensiunii superficiale. Prin urmare, apa va începe să curgă din sită.

11.1.8. Forma meniscului format de lichid în fiecare punct al său este dată de relația :

$$\rho g h = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Vom considera ca o aproximație satisfăcătoare că meniscul are forma unui cilindru (culcat) care înconjoară plăcuța. Relația precedentă, scrisă pentru mijlocul meniscului, este :

$$\rho g \frac{H}{2} = \frac{\sigma}{H/2},$$

de unde

$$H = 2\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}.$$

Diferența dintre presiunea atmosferică și presiunea hidrostatică care se exercită pe placă are valoarea $\rho g H$ și este dirijată tot în jos. De aceea :

$$F = G + \rho g H A = G + 2A\sqrt{\rho g \sigma}.$$

11.1.9. Într-un punct oarecare A al suprafeței laterale a lichidului, presiunea hidrostatică $\rho g y$ este echilibrată de presiunea datorată forțelor de tensiune superficială. Notînd cu C curbura suprafeței în punctul A :

$$\rho g y = \sigma C. \qquad (1)$$

Conform definiției curburii :

$$C = -\frac{d\varphi}{ds},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care ds este elementul de arc considerat pozitiv atunci cînd este parcurs de jos în sus. Relaţiile dintre ds şi dx, dy sînt:

$$dx = ds \cos \varphi, \quad dy = ds \sin \varphi.$$

Atunci rezultă două ecuaţii pentru curbură:

$$C = -\frac{d\varphi}{dx} \cos \varphi = -\frac{d\varphi}{dy} \sin \varphi.$$

Folosind expresiile pentru curbură în ecuaţia (1), se obţin două ecuaţii:

$$\rho g y \, dy + \sigma \sin \varphi \, d\varphi = 0, \tag{2}$$

$$\rho g y \, dx + \sigma \cos \varphi \, d\varphi = 0. \tag{3}$$

Se integrează (2) folosind condiţia iniţială că $\varphi = \pi$ pentru $y = 0$ rezultă:

$$y = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \cos \frac{\varphi}{2}. \tag{4}$$

Introducînd expresia lui y în (3) se obţine ecuaţia:

$$dx = -\sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \cos \frac{\varphi}{2} d\varphi + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \frac{d\varphi}{\cos \frac{\varphi}{2}},$$

a cărei integrare, cu condiţia iniţială $\varphi = \frac{\pi}{2}$ pentru $x = 0$, dă:

$$x = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sin \frac{\varphi}{2} \right) + \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \ln \frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi + \pi}{4}}{\operatorname{tg} \frac{3\pi}{8}}. \tag{5}$$

Relaţiile (5) şi (4) descriu ecuaţia exactă a suprafeţei laterale a lichidului.

Pentru $\varphi = 0$ avem $y = H$, de unde:

$$H = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}}.$$

11.1.10. Vom reprezenta ciclul în coordonate σ şi A, unde se notează cu σ — tensiunea superficială a lichidului peliculei şi cu A — aria sa.

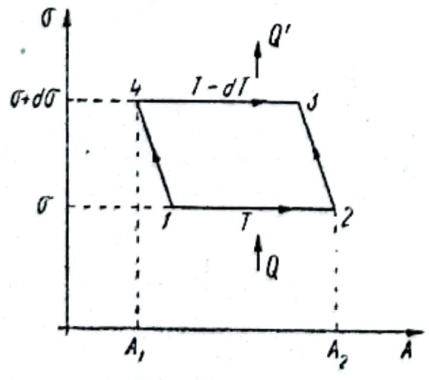


Fig. 11.1.10R

Din figura 11.1.10R se vede că pe porţiunea $1 \to 2$ a ciclului, lichidul primeşte cantitatea de căldură Q, se dilată izoterm şi efectuează lucrul mecanic:

$$L_{1,2} = \sigma (A_2 - A_1).$$

Pe porţiunea $3 \to 4$ a ciclului, lichidul cedează cantitatea de căldură Q', se contractă izoterm absorbind lucrul mecanic:

$$L_{3,4} = (\sigma + d\sigma)(A_1 - A_2) =$$
$$= -(\sigma + d\sigma)(A_2 - A_1).$$

Avînd în vedere că ciclul este infinitezimal, putem scrie că lucrul mecanic total efectuat pe ciclul considerat este aproximativ egal cu :

$$dL = L_{1,2} + L_{3,4} = -d\sigma\,(A_2 - A_1).$$

Conform teoremei lui Carnot :

$$\frac{dL}{Q} = \frac{dT}{T}.$$

Notînd cu $q = \frac{Q}{A_2 - A_1}$ cantitatea de căldură necesară pentru a mări suprafața lichidului cu o unitate, într-o transformare izotermă și înlocuind în expresia teoremei lui Carnot mărimea lui dL calculată, se obține :

$$\frac{d\sigma}{q} = -\frac{dT}{T} \quad \text{sau} \quad \frac{d\sigma}{dT} = -\frac{q}{T}$$

care este ecuația lui Kelvin.

11.1.11. Avînd în vedere că lucrul mecanic este produs de corpurile exterioare asupra sistemului, avem :

$$dL = -p'\,dV,$$

unde am notat cu p' presiunea vaporilor saturanți.

Notînd cu p'' presiunea în picătura de lichid, avem :

$$dL = -p'\,(dV' + dV'') = -p'dV' - p'\,dV'' + \\ + p''\,dV'' - p''\,dV'' = -p'\,dV' - p''\,dV'' + (p'' - p')\,dV''.$$

Folosind ecuația lui Laplace :

$$dL = -p'\,dV' - p''\,dV'' + \frac{2\sigma}{r}\,dV''.$$

Pentru sferă :

$$V'' = \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ și } dV'' = 4\pi r^2\,dr,$$

iar aria ei este :

$$A = 4\pi r^2 \quad \text{și} \quad dA = 8\pi r\,dr,$$

de unde rezultă că :

$$dL = -p'\,dV' - p''\,dV'' + \sigma\,dA,$$

care este expresia lucrului mecanic elementar efectuat asupra unui sistem care conține două faze de volum V' și V'', separate printr-o suprafață de separație, A.

11.1.12. Conform primului principiu al termodinamicii :

$$dU = dQ + dL$$

Scanned with OKEN Scanner

şi folosind expresia lucrului mecanic pentru un astfel de sistem, obţinută în problema 11.1.11,

$$dQ = dU + p'\,dV' + p''\,dV'' - \sigma\,dA.$$

Dar

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial V'}dV' + \frac{\partial U}{\partial V''}dV'' + \frac{\partial U}{\partial A}dA.$$

Vom face notaţiile :

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V',V'',A} = C$ este capacitatea calorică a întregului sistem la V', V'' şi A constanţi ;

$\left(\frac{\partial U}{\partial V'}\right)_{T,V'',A} = l'_T$ este căldura latentă de expansiune a primei faze, adică cantitatea de căldură necesară unităţii de volum ca să-şi păstreze temperatura constantă cînd volumul său variază, pentru V'' şi A constanţi ;

$\left(\frac{\partial U}{\partial V''}\right)_{T,V',A} = l''_T$ are o interpretare similară referindu-se la faza a doua ;

$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{T,V',V''} = q$ este căldura de extensie a suprafeţei.

Folosind ecuaţia Kelvin :

$$q = -T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V',V'',A},$$

rezultă că :

$$dQ = C\,dT + (l'_T + p')\,dV' + (l''_{T_1} + p'')\,dV'' + (q - \sigma)\,dA,$$

care este expresia căutată a primului principiu al termodinamicii.

Cel de-al doilea principiu al termodinamicii se scrie :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

şi rezultă imediat din expresia de mai sus a lui dQ.

11.1.13. Vom folosi expresia lucrului mecanic într-o transformare izotermă şi va trebui să calculăm ΔA, variaţia ariei suprafeţei de separaţie între faza lichidă şi cea gazoasă.

Suprafaţa iniţială a picăturii era :

$$A_1 = 4\,\pi r^2.$$

Pentru a afla suprafaţa finală trebuie să găsim numărul de picături formate, N Din conservarea masei :

$$N = \frac{r^3}{r'^3},$$

Scanned with OKEN Scanner

Atunci suprafaţa totală finală este :

$$A_2 = N\,4\pi\,r'^2$$

şi deci

$$L = \sigma\,(A_2 - A_1) = 4\pi\sigma r^2\left(\frac{r}{r'} - 1\right) \cong 4\pi\sigma\,\frac{r^3}{r'} = 1{,}568\cdot 10^{-4}\ \text{J}.$$

11.1.14. Folosind expresia primului principiu al termodinamicii, găsită în problema 11.1.12 şi neglijînd variaţiile de volum ale fazei lichide, rezultă :

$$\mathrm{d}Q = mc\,\mathrm{d}T + (q - \sigma)\,\mathrm{d}A = 0,$$

unde m este masa peliculei şi c căldura specifică a lichidului.

Trecînd la variaţii finite mici :

$$m\,c\,\Delta T = \left(T\,\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} + \sigma\right)\Delta A.$$

Dar

$$m = \rho\,h\,A,$$

iar

$$\Delta A = 2A$$

avînd în vedere că pelicula prezintă două interfeţe ; atunci :

$$\Delta T = \frac{2\left(T\,\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} + \sigma\right)}{\rho hc} = -\,0{,}007^\circ\text{C}.$$

11.2. PRESIUNEA INTERNĂ ŞI DEPENDENŢA EI DE FORMA SUPRAFEŢEI LICHIDULUI

11.2.1. Vom folosi expresia presiunii interne date în introducere la punctul (4) şi valoarea constantei a din ecuaţia van der Waals, în funcţie de temperatura şi presiunea critică. Deoarece :

$$V_m = \frac{\mu}{\rho} = \mu v_c \quad (v_c \text{— volum critic specific})$$

rezultă că :

$$K = \frac{27}{64}\,\frac{R^2T_c^2}{p_c\mu^2 v_c^2} = 1\,660\ \text{N/m}^2$$

(vezi şi cap. 8).

11.2.2. Notînd cu K presiunea internă, forţa va fi :

$$f = K\cdot A,$$

unde am notat cu A aria ocupată de moleculă pe suprafaţa lichidului. Vom considera că molecula ocupă o celulă cubică în lichid, astfel că aria unei feţe a acesteia este :

$$A = \left(\frac{\mu}{\rho N_A}\right)^{2/3}.$$

Rezultă că $F = 9{,}7\cdot 10^{-10}$ N.

Scanned with OKEN Scanner

11.2.3. Densitatea va fi:

$$\rho = \frac{m}{V - \Delta V} \cong \rho_0 \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right),$$

unde ΔV este variația de volum datorită presiunii suplimentare în lichid, iar ρ_0 este densitatea apei sub un menisc plan.

Folosind expresia coeficientului de compresibilitate, β, atunci:

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \, \Delta p = \beta \frac{2\sigma}{r},$$

astfel că $\rho = 1{,}007 \cdot 10^3$ kg/m^3.

11.2.4. Gazul din bulă efectuează o transformare de la presiunea p_1, volumul V_1 și temperatura T_1, la presiunea p_2, volumul V_2 și temperatura T_2, unde:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}. \qquad (1)$$

Dar:

$$p_1 = p_0 + \frac{8\sigma_1}{d_1} \text{ și } p_2 = p_0 + \frac{8\sigma_2}{nd_1},$$

căci tensiunea superficială este funcție de temperatură, iar:

$$V_1 = \frac{\pi}{6} d_1^3; \qquad V_2 = \frac{\pi}{6} n^3 d_1^3.$$

Înlocuind p_1, p_2, V_1 și V_2 în ecuația (1) și explicitînd σ_2 se obține:

$$\sigma_2 = \frac{p_0 T_2 d_1}{8 T_1 n^2} + \frac{\sigma_1 T_2}{T_1 n^2} - \frac{p_0 d_1}{8} n = 0{,}047 \text{ N/m}.$$

11.2.5. Aerul din bulă suferă o transformare izotermă, deci:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Dar

$$p_1 = H + \rho g h + \frac{4\sigma}{D_1} \text{ și } p_2 = H + \frac{4\sigma}{D_2} = H + \frac{4\sigma}{nD_1},$$

unde H este presiunea atmosferică, h — adîncimea lacului, D_1 — diametrul bulei la fundul lacului și $D_2 = nD_1$ — diametrul acesteia la suprafață, unde n este un număr oarecare pozitiv.

Deoarece

$$V_2 = n^3 V_1$$

rezultă că:

$$\left(H + \rho g h + \frac{4\sigma}{D_1}\right) V_1 = \left(H + \frac{4\sigma}{nD_1}\right) V_1 n^3,$$

de unde

$$h = \frac{1}{\rho g}\left[H\,(n^3 - 1) + \frac{4\sigma}{D_1}(n^2 - 1)\right] = 74.6 \text{ m}.$$

Scanned with OKEN Scanner

11.2.6. La fierbere, presiunea vaporilor din bule este egală cu presiunea exercitată de lichid la fundul vasului, adică:

$$p - \frac{4\sigma}{d} = H + \rho g h,$$

de unde

$$d = \frac{4\sigma}{p - H - \rho g h} = 0{,}013 \text{ mm}.$$

11.3. FENOMENE CAPILARE

11.3.1. Presiunea internă pentru meniscul concav este:

$$p_1 = K - \frac{4\sigma}{d},$$

iar pentru cel plan:

$$p_2 = K.$$

Egalînd presiunile la nivelul meniscului plan AB (fig. 11.3.1R), obținem

$$\sigma = \frac{d}{4} \rho \, g \, \Delta h = 0{,}026 \text{ N/m}.$$

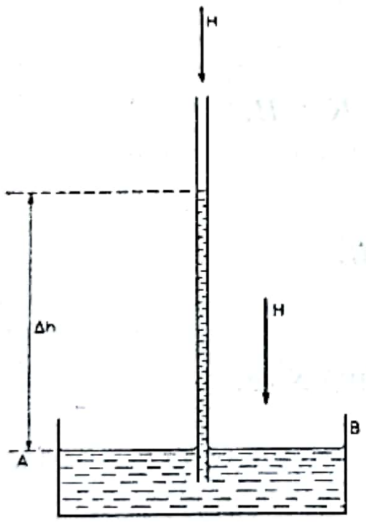


Fig.11.3.1R

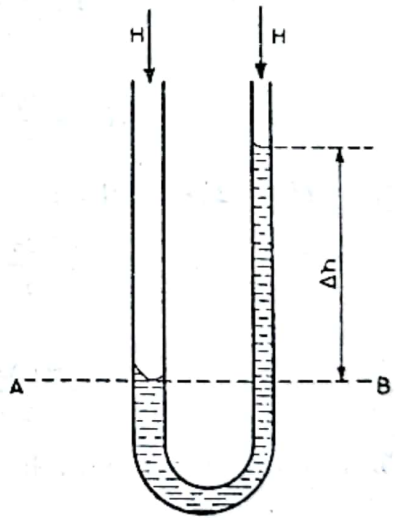


Fig. 11.3.2R

11.3.2. Notăm cu Δh diferența nivelelor dintre cele două tuburi (fig. 11.3.2R). Scriind egalitatea presiunilor în lichid pentru nivelul AB avem:

$$H + K - \frac{4\sigma}{D_1} = H + K - \frac{4\sigma}{D_2} + \rho g \, \Delta h,$$

de unde

$$\Delta h = \frac{4\sigma(D_1 - D_2)}{D_1 D_2 \rho g} = 0{,}27 \text{ m}.$$

Scanned with OKEN Scanner

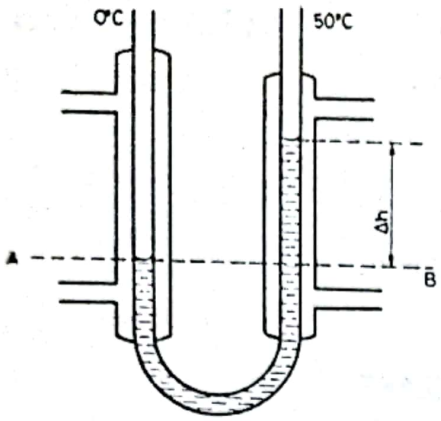


Fig. 11.3.3R

11.3.3. La nivelul AB (fig. 11.3.3R):

$$H + K - \frac{4\sigma_{50}}{d} = H + K - \frac{4\sigma_0}{d} + \rho g\, \Delta h,$$

unde ținînd seama de dilatarea lichidului și neglijînd pe cea a vasului:

$$\rho \cong \rho_0 (1 - \alpha t);$$

rezultă că:

$$\Delta h = \frac{4(\sigma_0 - \sigma_{50})}{\rho_0(1-\alpha t)\, gd} = 0{,}027 \text{ m}.$$

11.3.4. La menisc concav:

$$p_1 = K - \frac{2\sigma}{r},$$

în timp ce la meniscul plan:

$$p_2 = K.$$

La echilibrul coloanei de lichid în capilar:

$$p_1 + H_1 = p_2 + H$$

sau

$$K - \frac{2\sigma}{r} + H_1 = K + H.$$

Notînd $H_1 - H = \Delta H$ rezultă:

$$\frac{2\sigma}{r} = \rho g\, \Delta H,$$

de unde

$$\sigma = \frac{r\rho g \Delta H}{2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}.$$

11.3.5. Echilibrul presiunii la nivelul vîrfului capilarului (fig. 11.3.5R) este:

$$H + \Delta H + K - \frac{4\sigma}{d} = H + K + \rho\, g\, h$$

sau

$$\sigma = \frac{d}{4}(\Delta H - \rho\, g\, h),$$

unde $\Delta H = \rho_0 g \Delta h_1$, ρ_0 fiind densitatea apei. Atunci:

$$\sigma = \frac{d}{4}(\rho_0 g \Delta h_1 - \rho g\, h) = 0{,}0375 \text{ N/m}.$$

Scanned with OKEN Scanner

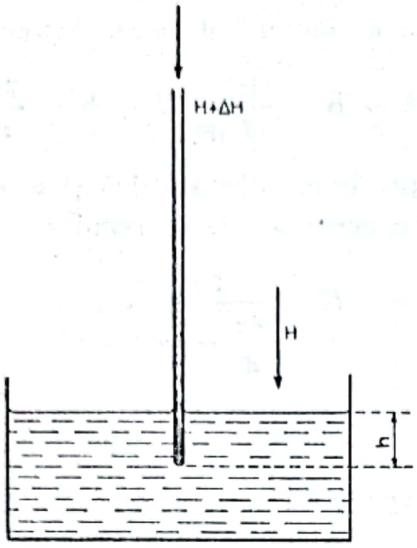


Fig. 11.3.5R

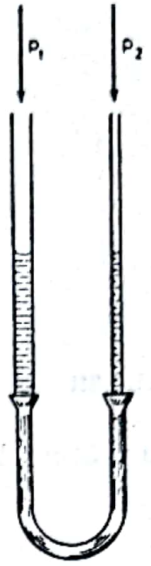


Fig. 11.3.6R

11.3.6. La nivel identic, în ambele tuburi (fig. 11.3.6R) :

$$p_1 + K - \frac{4\sigma}{d_1} = p_2 + K - \frac{4\sigma}{d_2}.$$

Deci

$$\Delta p = p_1 - p_2 = 4\sigma\left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}\right).$$

Denivelarea manometrului cu mercur, dacă ρ este densitatea mercurului va fi :

$$\Delta h = \frac{4\sigma}{\rho g}\,\frac{d_2 - d_1}{d_1 d_2} = 5 \text{ mm}.$$

11.3.7. Dacă notăm cu p presiunea aerului comprimat din tubul capilar, atunci conform legii Boyle-Mariotte :

$$HL = px.$$

Pentru a afla p scriem echilibrul presiunilor gazului din tub și a mercurului :

$$p + K + \frac{4\sigma}{d} = \rho g h + K + H$$

și atunci :

$$x = \frac{HL}{H + \rho g h - \dfrac{4\sigma}{d}} = 0{,}15 \text{ m}.$$

11.3.8. Să scriem echilibrul presiunilor în cazul reprezentat în figura 11.3.8R, notînd cu d diametrul interior al tubului egal cu diametrul meniscului superior (concav), cu R raza meniscului inferior (necunoscută și presu-

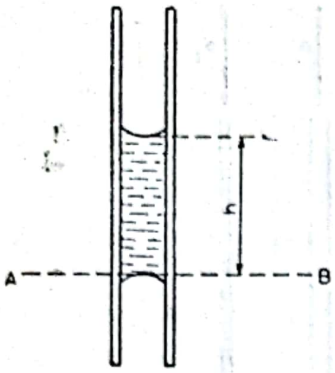


Fig. 11.3.8R

pusă ca în figură aparținînd unui menisc concav și cu h lungimea coloanei de apă. Atunci:

$$H + \rho g h + K - \frac{4\sigma}{d} = H + K - \frac{2\sigma}{R},$$

unde H este presiunea atmosferică și ρ este densitatea apei. Din această relație rezultă că:

$$R = \frac{2\sigma}{\frac{4\sigma}{d} - \rho g h}.$$

Pot apărea următoarele cazuri:

$$1)\ \frac{4\sigma}{d} - \rho g h > 0,$$

cînd meniscul inferior este concav;

$$2)\ \frac{4\sigma}{d} - \rho g h = 0,$$

cînd meniscul inferior este plan;

$$3)\ \frac{4\sigma}{d} - \rho g h < 0,$$

cînd meniscul inferior este convex.

Calculele numerice ne dau pentru cazuri:

a) $R = 0{,}47$ mm și menisc concav;

b) $R = \infty$, adică menisc plan.

11.3.9. La răsturnarea capilarului din poziție orizontală în poziție verticală, o porțiune de lungime h_1 a coloanei l se scurge pentru a forma picătura:

$$V = \frac{\pi d_1^2}{4} h_1,$$

de unde, folosind expresia volumului calotei sferice:

$$h_1 = \frac{1}{6d_1^2}\left[2d^3 - \sqrt{d^2 - a^2}\,(2d^2 + a^2)\right] = 0{,}007 \text{ m}.$$

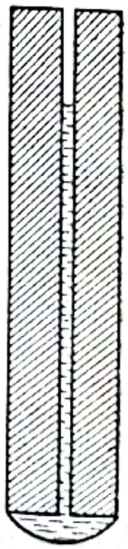


Fig.11.3.9R

În poziție verticală, înălțimea coloanei de lichid h, susținută de forțele capilare este:

$$h = \frac{4\sigma}{\rho g}\cos 0\left(\frac{1}{d} + \frac{1}{d_1}\right) = 0{,}294 \text{ m}.$$

Rezultă atunci că:

$$l = h + h_1 = 0{,}301 \text{ m}.$$

Scanned with OKEN Scanner

11.3.10. Echilibrul presiunilor ne conduce la:

$$H + K = H + K - \frac{\sigma \cos \theta}{R} + \rho g h,$$

unde R este raza de curbură a meniscului. Atunci

$$\cos \theta = \frac{\rho g h d}{2\sigma} = 0{,}8982 \text{ și } \theta \cong 25°.$$

11.3.11. Să alegem axa Ox astfel ca să împartă unghiul α în două părți egale și să fie orizontal, iar axa Oy verticală. Conform figurii 11.3.11R, distanța dintre plăci este legată de x prin relația:

$$d = 2x \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \cong x\alpha.$$

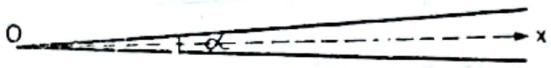


Fig. 11.3.11R

Deoarece într-un punct oarecare, la distanța x, meniscul va fi cilindric, înălțimea ascensiunii capilare (y) va fi:

$$y = \frac{2\sigma \cos \theta}{dg\rho} = \frac{2\sigma \cos \theta}{\alpha g \rho} \frac{1}{x}.$$

Forma meniscului în planul xOy este deci o hiperbolă echilaterală. Ascensiunea minimă:

$$y_{min} = \frac{2\sigma \cos \theta}{d_1 \rho g} = 1{,}4 \text{ mm},$$

iar cea maximă:

$$y_{max} = \frac{2\sigma \cos \theta}{d_2 \rho g} = 70 \text{ mm}.$$

11.3.12. Să considerăm o suprafață liberă mică, ΔS, a lichidului între tubul capilar și baghetă (fig. 11.3.12R). Aceasta are forma aproximativ cilindrică și atunci echilibrul presiunilor ne conduce la relația (vezi problema 11.3.10):

$$\frac{\sigma}{R} = \rho g h,$$

considerînd udarea perfectă și în care

$$R = \frac{d_1 - d_2}{4}$$

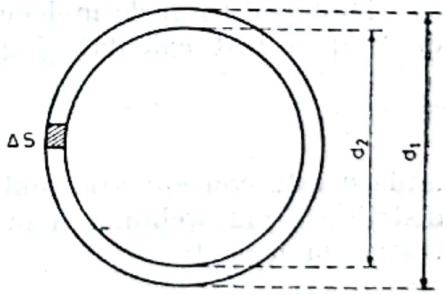


Fig. 11.3.12R

este raza cilindrului. Deci în punctul considerat:

$$h = \frac{4\sigma}{d_1 - d_2} \frac{1}{\rho g} = 0{,}04 \text{ m},$$

care este și înălțimea ascensiunii capilare în orice punct.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 12

TRANSFORMAREA DE FAZĂ GAZ-LICHID

12.1. EVAPORAREA

12.1.1. Folosind formula vitezei de evaporare se poate scrie că masa de apă evaporată în unitatea de timp este:

$$\frac{dm}{dt} = kS\frac{p_s - p_v}{H + p_v} \cong kS\frac{p_s - p_v}{H},$$

unde am neglijat $p_v \ll H$ pe lîngă H. Relaţia se mai scrie:

$$V\frac{d\rho_v}{dt} = kS\frac{p_s - p_v}{H}.$$

Considerînd vaporii ca un gaz perfect:

$$\rho_v = \frac{\mu p_v}{RT},$$

de unde introducînd o nouă constantă şi rearanjînd termenii:

$$\frac{dp_v}{p_s - p_v} = k'\,dt,$$

unde p_s este constant avînd în vedere că temperatura este constantă. Prin integrare de la $p_v^{(0)}$ la un p_v se obţine că:

$$\ln\frac{p_s - p_v}{p_s - p_v^{(0)}} = -k't,$$

de unde se scoate că:

$$p_v = p_s - [p_s - p_v^{(0)}]\exp\{-k't\}.$$

12.1.2. Procesul fiind staţionar, numărul moleculelor de apă care părăsesc lichidul este egal cu cel care intră în el.

Numărul total de molecule care lovesc unitatea de suprafaţă în unitatea de timp a fost calculat şi găsit egal cu:

$$N_0 = \frac{1}{4}n\bar{v},$$

unde n este concentraţia moleculelor şi $\bar{v}$ este viteza lor medie, adică pentru distribuţia maxwelliană şi introducînd valoarea presiunii p în locul concentraţiei moleculelor:

$$N_0 = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_0 kT}}$$

notînd cu m_0, masa unei molecule.

Masa căutată va fi:

$$M = \frac{\alpha}{100}m_0N_0 = \frac{\alpha}{100}p\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}} = 0{,}29\,\frac{g}{cm^2 \cdot s}.$$

Scanned with OKEN Scanner

12.1.3. Energia moleculelor de apă care părăsesc lichidul într-o secundă de pe unitatea de suprafață este egală cu energia cinetică de translație a moleculelor de vapori de apă, care lovesc unitatea de suprafață în unitatea de timp și sînt reținute de ea. Aceasta din urmă a fost calculată și este egală cu:

$$E_0 = \frac{1}{8}\rho\overline{v^3},$$

unde ρ este densitatea vaporilor (vezi și cap. 5).

În cazul distribuției maxwelliene:

$$\overline{v^3} = 8\sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{RT}{\mu}\right)^{3/2},$$

care prin înlocuire în expresia lui E_0 duce la:

$$E_0 = p\sqrt{\frac{2RT}{\pi\mu}}.$$

Atunci: $E = \frac{\alpha}{100}E_0 = 103\ \text{J/cm}^2\cdot\text{s}$.

12.1.4. Folosind datele din tabelul 12.1, precum și expresiile căldurilor de vaporizare externă aplicate în cele două cazuri:

$$\lambda_{ex}^{(1)} = p^{(1)}[v_v^{(1)} - v_l] \cong p^{(1)}v_v^{(1)},$$
$$\lambda_{ex}^{(2)} = p^{(2)}[v_v^{(2)} - v_l],$$

de unde

$$\frac{\lambda_{ex}^{(1)}}{\lambda_{ex}^{(2)}} = 0{,}7.$$

12.1.5. Căldura externă de vaporizare, neglijînd volumul molar al lichidului față de cel al vaporilor, este:

$$\lambda_{ex} \cong p\,V_v = RT.$$

Atunci, căldura internă de vaporizare va fi:

$$\lambda_i = \lambda - \lambda_{ex},$$

unde λ este căldura latentă de vaporizare. Căldura internă de vaporizare se poate considera ca fiind egală cu energia folosită într-un fenomen de dilatare izotermă contra presiunii interne:

$$\lambda_i = \int_{V_l}^{V_v} K\ \mathrm{d}V = a\left(\frac{1}{V_l} - \frac{1}{V_v}\right) \cong \frac{a}{V_l}.$$

Deci

$$a = \lambda_i V_l = (\lambda - RT)V_l = (\lambda - RT)\frac{\mu}{\rho} = 6{,}75\cdot10^5\ \frac{\text{N}\cdot\text{m}^4}{\text{kmol}^2}.$$

Valoarea experimentală este de $5{,}56\cdot10^5\ \frac{\text{N}\cdot\text{m}^4}{\text{kmol}^2}$.

Scanned with OKEN Scanner

12.2. DEPENDENȚA PRESIUNII VAPORILOR SATURANȚI DE TEMPERATURĂ

12.2.1. Deoarece $v_l \ll v_v$, formula Clapeyron-Clausius se scrie:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{Tv_v}.$$

Din ecuația gazelor perfecte:

$$v_v = \frac{RT}{p\mu},$$

de unde

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda\mu}{R}\frac{dT}{T^2}.$$

Prin integrare se obține:

$$p = \text{const.}\ \exp\left\{-\frac{\lambda\mu}{RT}\right\},$$

care este legea de variație căutată.

12.2.2. Pentru a afla presiunea la care fierbe apa la temperatura de 95°C = 368 K, vom folosi rezultatul problemei precedente, ca și faptul că știm că la $p_0 = 760$ torr, temperatura de fierbere a apei este de 373 K.

În general, $p = C \cdot \exp\left\{-\frac{\lambda\mu}{RT}\right\}$,

care, particularizat pentru presiunea și temperatura de fierbere normale, permite determinarea constantei C, astfel că:

$$p = p_0 \cdot \exp\left[-\frac{\lambda\mu}{RT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right)\right].$$

Calculele numerice vor da: $p = 635$ torr.

Pentru a afla la ce altitudine deasupra mării presiunea atmosferică are valoarea de 635 torr, vom folosi formula barometrică:

$$h = \frac{RT_0}{\mu' g}\ln\frac{p_0}{p},$$

unde p_0 este presiunea atmosferică la nivelul mării, p este presiunea la altitudinea h, T_0 este temperatura coloanei de aer de înălțime h, pe care o vom considera egală cu 273 K, iar μ' este masa molară a aerului. Se obține astfel:

$$h = 1{,}4 \text{ km}.$$

12.2.3. Notînd cu T_{f_0} temperatura de fierbere la presiunea normală p_0 și cu T_f temperatura de fierbere la o presiune p puțin diferită de p_0, conform rezultatului problemei 12.2.1 avem:

$$p = p_0 \cdot \exp\left[-\frac{\lambda\mu}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f_0}}\right)\right].$$

Scanned with OKEN Scanner

Dezvoltînd în serie exponențiala și oprindu-ne la termenii de gradul 1, obținem :

$$p \cong p_0\left[1 - \frac{\lambda\mu}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f_0}}\right)\right],$$

de unde

$$T_f = T_{f_0} - \frac{p_0 - p}{p_0}\frac{RT_{f_0}^2}{\lambda\mu}.$$

12.2.4. Legile de variație sînt :

$$p_{s_2} = p_{s_1}\left(1 - \frac{\lambda\mu}{R}\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right);\ \rho_{s_2} = \rho_{s_1}\left(1 - \frac{\lambda\mu}{R}\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right).$$

a) Calculul dă $p_{s_2} = 5{,}24$ torr, adică o eroare relativă $\varepsilon_p = 0{,}9\%$ față de valoarea din tabele și $\rho_{s_2} = 5{,}54$ g/m³, adică $\varepsilon_\rho = 1\%$.

b) Calculul dă $p_{s_2} = 18{,}5$ torr, adică o eroare $\varepsilon_p = 0{,}5\%$ și $\rho_{s_2} = 18{,}28$ g/m³, adică o eroare de $\varepsilon_\rho = 0{,}1\%$.

Deci, cu cît temperatura în jurul căreia se face calculul este mai mare, la aceeași variație de temperatură, erorile sînt mai mici.

12.2.5. *a)* Se va considera nivelul apei constant.

În primă aproximație (vezi problema 12.2.4) se poate considera că densitatea vaporilor saturanți variază după o lege liniară :

$$\rho_{s_2} = \rho_{s_1}\left(1 - \frac{\lambda\mu}{R}\frac{T_1 - T_2}{T_1^2}\right).$$

Căldura cedată de vapori prin condensare este primită de apa care se încălzește cu Δt°C. Notînd cu ρ densitatea apei și cu c căldura ei specifică, ecuația calorimetrică este :

$$\rho_{s_2}\left(\frac{49}{50}V - \frac{49}{50n}V\right)\lambda = \rho\frac{V}{50}c\Delta t.$$

Ținînd seama că ρ_{s_2} este funcție de Δt, conform relației precedente, se determină $\Delta t = 0{,}68$°C. Urmărirea calculelor duce la concluzia că luarea în considerație a variației presiunii vaporilor saturanți în acest proces modifică rezultatul cu 0,02°C.

b) Vom calcula eroarea relativă la neglijarea variației nivelului lichidului pentru cazul cînd toți vaporii din vas s-ar condensa :

$$\varepsilon = 100\frac{\Delta h}{h} = 100\frac{\Delta m}{m} = 100\frac{\rho_{s_1}\frac{49}{50}V}{\rho\frac{1}{50}V} = 0{,}01\%,$$

adică o eroare foarte mică.

12.2.6. Folosind un procedeu analog cu cel folosit la rezolvarea problemei 12.2.3, obținem :

$$\Delta p \cong p_0\frac{\lambda\mu\Delta T}{RT_0^2} = p_0\frac{\Lambda\Delta T}{RT_0^2} = 4{,}35 \text{ Torr},$$

Scanned with OKEN Scanner

unde am folosit relația dintre căldura de sublimare molară și cea pe unitate de masă :

$$\Lambda = \lambda \cdot \mu.$$

12.2.7. Din ecuația Clapeyron-Clausius :

$$\frac{\lambda}{T(v_a - v_g)} \cong \frac{\Delta p}{\Delta T},$$

unde v_a și v_g sînt, respectiv, volumele specifice ale apei și gheții. Atunci:

$$\Delta T = T \cdot \Delta p \frac{v_a - v_g}{\lambda} = -0{,}067°\text{C}.$$

12.2.8. Folosind rezultatul integrării ecuației Clapeyron-Clausius se obține :

$$p_2 = p_1 \exp\left\{-\frac{\lambda\mu}{R}\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right\} = 3{,}3 \text{ Torr}.$$

Presiunea vaporilor saturanți ai gheții este de 3,0 torr ; rezultă că diferența căutată este de 0,3 torr.

12.3. DEPENDENȚA PRESIUNII VAPORILOR SATURANȚI DE CURBURA SUPRAFEȚEI

12.3.1. Folosind formula de la punctul (4) din introducere se obține :

$$p = 2{,}6 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2 = 19{,}09 \text{ Torr}.$$

12.3.2. Variația presiunii datorită curburii suprafeței este :

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{d}\frac{\rho_v}{\rho_l} = 0{,}18 \text{ Torr}.$$

Densitatea vaporilor în volumul dat este de 8,8 g/m³. Conform tabelelor anexate, ei vor corespunde unor vapori saturanți la 9°C. Deoarece la $\Delta p =$ $= 0{,}18$ torr corespunde o variație a temperaturii de condensare de 0,32°C, rezultă că condensarea se va produce la 8,68°C.

12.3.3. Diferența dintre presiunea vaporilor saturanți deasupra picăturii și cea din restul spațiului, calculată cu formula dată în introducere la punctul (4), este :

$$\Delta p = 7{,}23 \text{ N/m}^2.$$

Acestei diferențe de presiune îi corespunde o diferență a concentrației moleculelor :

$$\Delta n = \frac{\Delta p}{kT}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Numărul de molecule care părăsesc suprafaţa picăturii în unitatea de timp va fi egal cu :

$$N = \frac{1}{4} \cdot \Delta n \cdot S \cdot \bar{v} = \frac{1}{4} N_A \frac{\Delta p}{RT} 4\pi R^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = 8{,}1 \cdot 10^{11}\ \mathrm{s}^{-1}.$$

Numărul total de molecule conţinute iniţial de picătură este :

$$N_t = \frac{m}{\mu} N_A = \frac{\rho V}{\mu} N_A = 1{,}75 \cdot 10^{10}\ \text{molec.}$$

Deci picătura va dispărea într-un timp foarte scurt, avînd în vedere faptul suplimentar că cu cît raza ei devine mai mică, cu atît şi viteza ei de evaporare se măreşte.

12.4. HIGROMETRIE

12.4.1. Presiunea actuală a vaporilor este :

$$p = U \cdot p_s$$

unde cu U s-a notat umiditatea relativă şi cu p_s presiunea vaporilor saturanţi la temperatura dată. Folosind tabelul anexat se va obţine pentru presiunea vaporilor în cameră şi afară :

$$p' = 7{,}92\ \text{torr} ; \quad p'' = 4{,}85\ \text{Torr}.$$

Deci, deoarece umiditatea absolută afară este mai mică decît în cameră, rezultă că vaporii vor ieşi din cameră.

Prin deschiderea ferestrei, presiunea vaporilor se va egala cu cea de afară şi considerînd camera termostatată rezultă :

$$p_1' = 4{,}85\ \text{Torr},$$

ceea ce la $t = 22°\text{C}$ corespunde la o nouă umiditate :

$$U_1 = 24{,}4\%.$$

12.4.2. Ţinînd seama de datele problemei rezultă că presiunea vaporilor din atmosferă este $p_v = 5{,}52$ torr. La temperatura de 2°C, $p_s = 5{,}29$ torr, deci se va forma ceaţă pentru că $p_v > p_s$.

12.4.3. Dacă se notează cu m masa de vapori de apă din volumul V şi cu m_s masa de vapori de apă cînd aceştia devin saturanţi prin răcirea aerului, masa vaporilor condensaţi, m_c, va fi :

$$m_c = m - m_s = V(U\rho_s - \rho_s') = 165\ \text{g},$$

unde cu ρ_s, ρ_s' s-au notat, respectiv, densităţile vaporilor saturanţi la 25°C şi 15°C.

12.4.4. Notînd cu N numărul de molecule cerut :

$$N = \frac{U\rho_s V}{\mu} N_A = 1{,}445 \cdot 10^{25}\ \text{molec.}$$

Scanned with OKEN Scanner

12.4.5. Masa de vapori de apă din volumul V în prima stare este:

$$m_1 = U\rho_s V,$$

iar în cea de-a doua stare este:

$$m_2 = \rho_s \frac{V}{n}.$$

Masa de vapori condensați este:

$$m = m_1 - m_2 = \left(U - \frac{1}{n}\right)\rho_s V = 5{,}82 \text{ g}.$$

12.4.6. Umiditatea absolută în prima stare este:

$$\rho_v = U \cdot \rho_s,$$

iar în starea a doua este:

$$\rho_v' = \frac{U\rho_s V}{V/n} = nU\rho_s.$$

Deci umiditatea relativă în starea finală este:

$$U' = \frac{\rho_v'}{\rho_s'} = 6{,}1\%.$$

12.4.7. Umiditatea amestecului este:

$$U = \frac{U_1 + U_2}{2} = 40\%.$$

12.4.8. Din datele problemei se calculează densitatea actuală a vaporilor din cameră:

$$\rho_v = \rho_s \cdot U = 8{,}72 \text{ g/m}^3.$$

Cînd ρ_v va reprezenta densitatea de vapori saturanți, atunci se va produce condensarea. Conform tabelului anexat rezultă că $t_r = 9{,}7°\text{C}$.

12.4.9. *a)* Folosind tabelul 12.4 rezultă că:

$$\rho_v = \rho_s(t_r) = 8{,}8 \text{ g/m}^3,$$

de unde

$$U = \frac{\rho_v}{\rho_s(t)} = 51\%.$$

b) Folosind tabelul 12.4 rezultă că:

$$p_v = p_s(t_r) = 8{,}61 \text{ torr},$$

de unde

$$U = \frac{p_v}{p_s(t)} = 49\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

12.4.10. Densitatea aerului uscat la presiune normală și temperatura T este:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0}{T},$$

unde $T_0 = 273$ K.

Densitatea aerului umed, ρ_u, se poate scrie ca suma dintre densitatea aerului, ρ_a și cea a vaporilor, ρ_v:

$$\rho_u = \rho_a + \rho_v = \rho_0 \frac{H - p_v}{H} \cdot \frac{T_0}{T} + \rho_v = 1{,}148 \text{ kg/m}^3.$$

Făcînd raportul se obține:

$$\frac{\rho}{\rho_u} = 1{,}025,$$

aerul uscat fiind mai greu decît cel umed.

CAPITOLUL 13

SOLUȚII

13.1. PRESIUNEA OSMOTICĂ

13.1.1. Folosind formula presiunii osmotice se obține:

$$\pi = 1{,}46 \text{ atm.}$$

13.1.2. Notînd cu m' masa benzenului și cu ρ densitatea lui obținem:

$$\pi = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{m'} \rho = 3{,}47 \text{ atm.}$$

13.1.3. Formula presiunii osmotice se poate scrie:

$$\pi = \frac{N}{N_A} \frac{RT}{V},$$

unde s-a notat cu N numărul de particule de substanță dizolvată și cu N_A numărul lui Avogadro. Se obține: $N = 5 \cdot 10^{22}$ molec/m^3.

13.1.4. Să notăm cu N' numărul de particule de substanță dizolvată și cu N'' numărul de molecule de apă din soluție. În continuare, vom nota cu $''$ toate mărimile referitoare la solvent (apă).
Atunci:

$$\pi = \frac{N'}{N_A} \frac{RT}{V}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece însă

$$V = \frac{m''}{\rho''} = \frac{N'' \mu''}{N_A \rho''}$$

rezultă că:

$$\pi = \frac{N'}{N''} \frac{RT\rho''}{\mu''} = 10 \text{ atm.}$$

13.1.5. Notăm cu N_1 numărul particulelor disociate şi cu N_0 numărul iniţial de particule. Atunci:

$$\alpha = \frac{N_1}{N_0}.$$

Presiunea osmotică, π, este proporţională cu numărul actual de particule din soluţie, N, adică:

$$\pi = \frac{N}{N_A} \frac{RT}{V},$$

unde N_A este numărul lui Avogadro.

Notînd cu k numărul de ioni pe care îi produce prin disociere o moleculă de electrolit, se obţine:

$$N = kN_1 + (N_0 - N_1) = N_0 + (k-1)N_1$$

sau

$$N = N_0[1 + (k-1)\alpha],$$

de unde

$$\pi = \frac{N_0}{N_A}[1 + (k-1)\alpha] \frac{RT}{V}$$

sau

$$\pi = \frac{m}{\mu}[1 + (k-1)\alpha] \frac{RT}{V}.$$

13.1.6. Egalînd presiunile osmotice se obţine:

$$\frac{m_1}{\mu_1}(1 + \alpha) = \frac{m_2}{\mu_2},$$

de unde

$$\alpha = \frac{m_2}{m_1} \frac{\mu_1}{\mu_2} - 1 = 71\%.$$

13.1.7. Neglijînd volumul lichidului conţinut în tubul îngust faţă de volumul vasului, se obţine:

$$h = \frac{1}{\rho g} \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}(1 + \alpha).$$

Calculul numeric dă: $h = 1{,}39$ m.

Scanned with OKEN Scanner

13.2. PRESIUNEA VAPORILOR SATURANȚI DEASUPRA SOLUȚIILOR IDEALE

13.2.1. Folosind expresia legii lui Raoult, în care se înlocuiește $x_2 = 1 - x_1$, se obține:

$$p = p_0 \cdot x_1.$$

13.2.2. Din $\Delta p = p_0 \cdot x_2$ se obține $x_2 = 1{,}15\%$.

13.2.3. Ținînd seama de faptul că soluția este diluată se va neglija N_2 pe lîngă N_1, astfel că legea lui Raoult se poate scrie:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{N_2}{N_1}$$

sau

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{m_2/\mu_2}{m_1/\mu_1}.$$

De unde rezultă: $\mu_2 = 45$ kg/kmol.

13.2.4. Din legea lui Raoult:

$$p_0 - p \cong \frac{m_2}{m_1}\frac{\mu_1}{\mu_2} p_0,$$

pentru soluții diluate. Dar

$$c = \frac{m_2}{m_2 + m_1},$$

de unde se explicitează m_2/m_1.
Atunci

$$p = p_0\left(1 - \frac{c}{1-c}\frac{\mu_1}{\mu_2}\right) = 23{,}40 \text{ torr}.$$

13.2.5. Presiunea vaporilor saturanți deasupra unei soluții care conține un solut nevolatil este mai mică decît cea de deasupra solventului pur. Conform legii lui Raoult:

$$p_{cs} - p_s = p_{0s}\, x_2.$$

Punctul de fierbere este temperatura la care presiunea vaporilor saturanți devine egală cu presiunea atmosferică, deci el va fi mai ridicat la soluție decît la solventul pur. Vom exprima legătura dintre ΔT și Δp cu ajutorul ecuației Clapeyron-Clausius (neglijînd volumul specific al lichidului pe lîngă cel al vaporilor):

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} \cong \frac{\lambda}{T v_v},$$

adică

$$\frac{p_{0s} x_2}{T - T_0} = \frac{\lambda}{T_0 v_v},$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde

$$T = T_0 + \frac{T_0 \cdot v_v \cdot p_{0s} \cdot x_2}{\lambda}.$$

Aproximînd vaporii saturanţi cu un gaz perfect avem :

$$p_{0s} \cdot v_v \cdot \mu = RT$$

şi scriind pentru soluţii diluate $x_2 \cong \nu_2/\nu_1$, rezultă

$$T = T_0 + \frac{RT_0^2}{\lambda} \frac{\nu_2}{m},$$

unde m este masa solventului.

Calculul numeric dă : $\Delta t = 0{,}0374°C$.

13.2.6. Depresiunea punctului de îngheţare se obţine printr-un raţionament analog cu cel din problema precedentă :

$$\Delta t = \frac{RT^2}{\lambda'} \frac{\nu_2}{m},$$

unde T este temperatura de îngheţare a solventului şi λ' este căldura latentă de topire a solventului pur.

Calculul numeric dă : $\Delta t = 0{,}135°C$.

13.2.7. Conform problemei 13.2.5,

$$\Delta t = \frac{RT_0^2}{\lambda} \frac{\nu_2}{m}.$$

Notînd cu N_2 numărul actual de particule din soluţie, atunci :

$$\nu_2 = \frac{N_2}{N_A},$$

unde N_A este numărul lui Avogadro. Dacă notăm cu α gradul de disociere, atunci :

$$N_2 = N_{20}[1 + (k - 1)\alpha],$$

unde k reprezintă numărul de ioni produşi de o moleculă prin disociere, iar

$$N_{20} = \frac{m_2}{\mu_2} N_A.$$

Am notat cu m_2 masa solutului şi cu μ_2 masa sa molară. Atunci

$$\Delta t = \frac{RT_0^2}{\lambda} \frac{m_2}{\mu_2 m} (1 + \alpha),$$

de unde

$$\alpha = \frac{\Delta t \cdot \lambda \cdot \mu_2 \cdot m}{RT_0^2 m_2} - 1 = 0{,}94 \; ; \; \alpha = 94\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

V. PROPRIETĂȚILE CORPULUI SOLID

CAPITOLUL 14

PROPRIETĂȚI TERMICE ȘI CALORICE

14.1. CĂLDURA SPECIFICĂ A SOLIDULUI. APROXIMAȚIA EINSTEIN ȘI APROXIMAȚIA DEBYE

14.1.1. $C_V = c_V A$.
Pentru plumb: $C_V = 126 \cdot 207{,}21 \simeq 26{,}1$ kJ/kmol·grd.
Pentru aluminiu: $C_V = 896 \cdot 26{,}98 \simeq 24{,}17$ kJ/kmol·grd.
După legea Dulong-Petit, pentru ambele:

$$C_V = 3R = 3 \cdot 8{,}32 \cdot 10^3 = 24{,}96 \text{ kJ/kmol·grd.}$$

14.1.2. Energia unui oscilator este:

$$E = \frac{mv^2}{2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 ;$$

$$\bar{E} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\int Ee^{-E/kT} dv\, dx}{\int_{-\infty}^{\infty}\int e^{-E/kT} dv\, dx} = \frac{\frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} + \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT}} dx} =$$

$$= \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT.$$

14.1.3. $\bar{E} = \dfrac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}\right) =$

$$= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}\right) = \frac{h\nu}{e^{+h\nu/kT} - 1}.$$

14.1.4. La temperaturi înalte: $h\nu \ll kT$.
Dezvoltînd în serie și neglijînd termenii de ordin superior obținem:

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{+h\nu/kT} - 1} = \frac{h\nu}{1 + h\nu/kT + \ldots - 1} \approx kT.$$

Scanned with OKEN Scanner

14.1.5. $\bar{E} = \dfrac{\int\int_{-\infty}^{\infty} E e^{-E(p,q)/kT}\, dp\, dq}{\int\int_{-\infty}^{\infty} e^{-E(p,q)/kT} dp\, dq}$;

$$\frac{d}{dT}(\ln Z) = \frac{1}{Z}\frac{d}{dT}\int\int_{-\infty}^{\infty} e^{-E(p,q)/kT}\, dp\ dq = \frac{1}{kT^2}\bar{E}.$$

14.1.6. Energia liberă: $F = -kT \ln Z$.

$$F = U - TS = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V;$$

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V;$$

$$C_V = \frac{1}{n_{moli}}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{kT}{n_{moli}}\left[2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V\right].$$

14.1.7. $F = -kT \ln Z$;

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k\left(\ln Z + T\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right);$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T;$$

$$G = F + pV = kT\left[V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T - \ln Z\right].$$

14.1.8. $\bar{E} = kT^2 \dfrac{d \ln Z}{dT}$;

$$Z = \int\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p^2/2mkT + cx^2/kT - qx^3/kT)}\, dp\ dx.$$

Folosind integralele Poisson:

$$Z = (2m/c)^{1/2}\ \pi kT\left(1 + \frac{15q^2}{16c^3}\ kT\right);$$

$$\frac{d\ (\ln z)}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial T}\left(1 + \frac{15q^2}{16c^3}\ kT\right) \simeq \frac{1}{T} + \frac{15q^2}{16c^3}\,k;$$

$$C_V = \frac{1}{n_{moli}}\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{k}{n_{moli}}\left(1 + \frac{15q^2}{8c^3}\ kT\right).$$

14.1.9. Energia sistemului de oscilatori (fără energia de zero) este:

$$E_N = \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i n_i; \qquad \begin{cases} \nu_i = 1, 2, \ldots, 3N; \\ n_i = 1, 2, \ldots \infty. \end{cases}$$

$$Z = \prod_{i=1}^{3N}\ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-h\nu_i n/kT} = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}};$$

Scanned with OKEN Scanner

$$F = -kT \ln Z = kT \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - e^{-h\nu_i/kT}).$$

Dacă toți oscilatorii au aceeași frecvență:

$$F = 3NkT \ln(1 - e^{-h\nu/kT}).$$

14.1.10. $E = 3N \frac{h\nu}{e^{+h\nu/kT} - 1}$; $C_V = 3R \frac{(\theta_E/T)^2 e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$.

14.1.11. Din distribuția Boltzmann:

$$N_1 = N_2 e^{-\Delta E/kT}; \quad N_1 + N_2 = N.$$

Rezultă:

$$N_1 = \frac{N}{1 + e^{\Delta E/kT}}.$$

Energia de excitare necesară ca N_1 molecule să treacă de la o stare energetică la alta este:

$$U = N_1 \Delta E = \frac{N \Delta E}{1 + e^{\Delta E/kT}}.$$

$$C = \frac{R(\Delta E/kT)^2 e^{\Delta E/kT}}{(1 + e^{\Delta E/kT})^2}.$$

14.1.12. După teoria Debye: $U = 9Nk \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^x \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1}$ $\left(x = \frac{\theta_D}{T}\right)$.

La temperaturi înalte: $e^x = 1 + x + \ldots$

$$U = 9Nk \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^x x^2 \, dx = 3NkT \text{ și } C_V = 3R.$$

La temperaturi joase putem considera $x \to \infty$:

$$U = 9Nk \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^\infty \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1} = 9Nk \frac{T^4}{\theta_D^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} \text{ și } C_V = \frac{12\pi^4 R}{5\theta_D^3} T^3.$$

Pentru a calcula integrala $I = \int_0^\infty \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1}$, am dezvoltat în serie:

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-1} + e^{-2} + \ldots$$

Deci $I = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty e^{-nx} x^3 \, dx$.

Dar $\int_0^\infty e^{-nx} dx = \frac{1}{n}$. Derivînd în raport cu n de trei ori succesiv obținem:

$$\int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx = \frac{6}{n^4} \text{ și } I = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^4} = 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Scanned with OKEN Scanner

14.1.13. La temperaturi joase:

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5\theta_D^3} T^3;\ \theta_D = T\sqrt[3]{\frac{12\pi^4 R}{5C_V}} \approx 214\ \text{K}.$$

14.1.14. În aproximația lui Einstein: $\theta_E = \frac{h\nu}{k}$.

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\gamma}{m}}.$$

Rezultă: $\gamma = 4\pi^2 m\nu^2 = \frac{4\pi^2 m k^2 \theta_E^2}{h^2} \approx 162\ \text{kg/s}^2$.

14.1.15. $\theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k}$. Considerînd $d = \frac{\lambda_{min}}{2}$ obținem:

$$v = \nu_{max} \cdot \lambda_{min} = \frac{k\theta_D}{h} 2d \approx 11{,}94 \cdot 10^3\ \text{m/s}.$$

14.2. DILATAREA TERMICĂ A SOLIDELOR

14.2.1. $l_0' = \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} l \approx 6{,}8\ \text{cm}$; $l_0'' = \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} l \approx 4{,}8\ \text{cm}$

și

$$l_0' = \frac{2 + \alpha_2 (t_1 + t_2)}{(t_2 - t_1)(\alpha_2 - \alpha_1)} l \approx 208{,}5\ \text{cm};\ l_0'' = \frac{2 + \alpha_1 (t_1 + t_2)}{(t_2 - t_1)(\alpha_2 - \alpha_1)} l \approx 206\ \text{cm}.$$

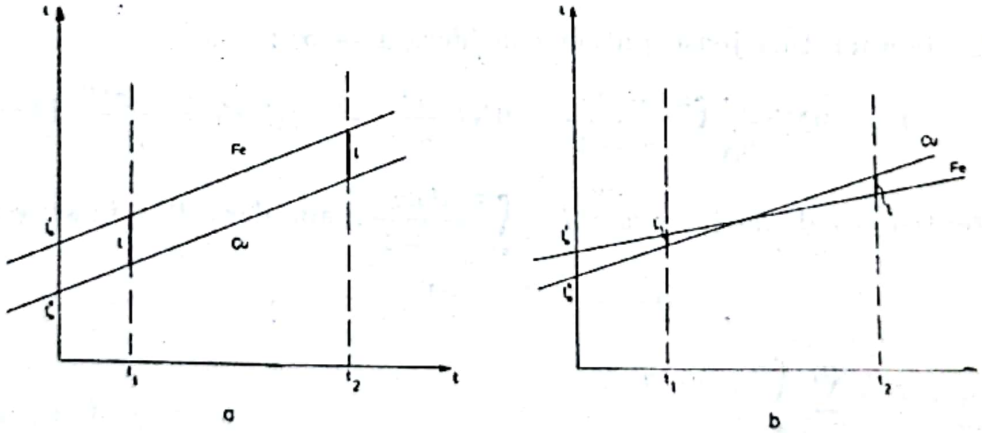


Fig. 14.2.1R

14.2.2. $T = \alpha E S(t_1 - t_0) \approx 1{,}41 \cdot 10^6\ \text{N}$.

14.2.3. Tensiunea într-o secțiune a barei la distanța x de capătul liber este: $T = \frac{mg}{l} x$.

Scanned with OKEN Scanner

Alungirea totală a barei, datorată propriei greutăți, va fi:

$$\Delta l = \int_0^l \delta x = \int_0^l \frac{mgx\,dx}{ESl} = \frac{mgl}{2ES}.$$

În urma variației temperaturii, pentru a ajunge la lungimea inițială:

$$\Delta l = -\alpha l \Delta\theta = \frac{mgl}{2ES};$$

rezultă $\Delta\theta = -\frac{mg}{2\alpha ES} \approx -2{,}4°\text{C}$.

14.2.4. $T = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}}$.

$$\ln T = \ln 2\pi + \frac{1}{2}\ln l - \frac{1}{2}\ln g; \quad \frac{\Delta T}{T} \approx \frac{1}{2}\frac{\Delta l}{l} = \frac{\alpha(t_2 - t_1)}{2},$$

în care $T = 1$ s și $\Delta T = 15$ s, variația perioadei între t_1 și t_2. Notînd cu n numărul de oscilații dintr-o zi:

$$\alpha = \frac{2(\tau_1 + \tau_2)}{nT(t_2 - t_1)} \approx 2{,}3 \cdot 10^{-5}\,\text{grd}^{-1}.$$

14.2.5. $n_2 - n_1 \approx 9{,}5$ rotații.

14.2.6. Tensiunea în bară într-o secțiune transversală la distanța x de capătul fix este: $F(x) = \frac{m\omega^2}{2l}(l^2 - x^2)$.

a) Alungirea barei datorită rotației este:

$$\Delta l = \frac{m\omega^2}{2ESl}\int_0^l (l^2 - x^2)dx = \frac{m\omega^2 l^2}{3ES};$$

$$\Delta\theta = \frac{ml\omega^2}{3\alpha ES} \approx 253°\text{C}.$$

b) $I_1\omega_1 = I_2\omega_2$;

$$\omega_2 = \omega_1\left(1 + \frac{ml\omega_1^2}{3ES}\right)^2 \approx 63{,}2\ \text{rad/s}.$$

14.2.7. $F_1 + F_2 + F_3 = mg$, $G\frac{d}{2} = F_2 d + F_3 2d$, $\frac{\Delta l_2 - \Delta l_1}{\Delta l_3 - \Delta l_1} = \frac{d}{2d} = \frac{\frac{F_2}{E_2} - \frac{F_1}{E_1}}{\frac{F_3}{E_3} - \frac{F_1}{E_1}}$.

Rezultă: $F_1 = \frac{13}{22}G$, $F_2 = \frac{7}{22}G$, $F_3 = \frac{1}{11}G$.

$\Delta\theta = \frac{F_1}{\alpha_1 E_1 S} = \frac{F_2}{\alpha_2 E_2 S} = \frac{F_3}{\alpha_3 E_3 S}$ și $\frac{\alpha_1}{13} = \frac{\alpha_2}{7} = \alpha_3$.

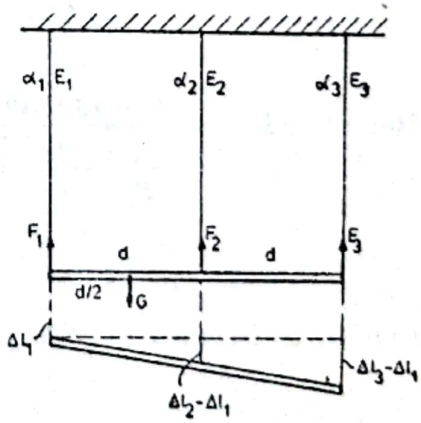


Fig. 14.2.7R

14.2.8. Un element Δx al barei, aflat la distanța x de un capăt, se dilată cu δx în urma variației temperaturii cu $\Delta\theta(x) = \theta(x) - \theta_0$:

$$\delta x = \alpha[\theta(x) - \theta_0]\Delta x.$$

Dar $\theta(x) = a + bx = \theta_1 + \frac{\theta_2 - \theta_1}{l}x$, în care a și b s-au determinat din condițiile la capete. Alungirea barei va fi:

$$\Delta l = \int_0^l \delta x = \alpha \int_0^l \left(\theta_1 - \theta_0 + \frac{\theta_2 - \theta_1}{l}x\right) dx = \frac{\alpha l}{2}(\theta_1 + \theta_2 - 2\theta_0).$$

14.2.9. Dacă bara este împiedicată să se dilate, la încălzirea sa înmagazinează energie potențială ce va putea fi transformată în lucru mecanic:

$$L = \Delta W = \frac{k\Delta l^2}{2} = \frac{ES}{2l}\Delta l^2 = \frac{ESl\alpha\Delta\theta}{2}.$$

14.2.10. *a)* Corpul se deplasează cînd tensiunea F din bară depășește forța de frecare $F \geqslant \mu mg$, iar bara este comprimată cu mărimea:

$$\Delta l' = \frac{\mu mgl}{ES} = \alpha l \Delta\theta'\,;\ \Delta\theta' = \frac{\mu mg}{\alpha ES} \approx 163°\text{C}.$$

b) $\Delta l = \Delta l'' - \Delta l' = \alpha l \Delta\theta - \frac{\mu mgl}{ES}$;

$$\Delta\theta = \frac{\mu mg}{\alpha ES} + \frac{\Delta l}{\alpha l} = \Delta\theta' + \frac{\Delta l}{\alpha l} \approx 230°\text{C}.$$

Energia consumată este: $W = Mc\Delta\theta + \mu mg\Delta l + \frac{ES}{l}\cdot\frac{(\Delta l')^2}{2} \approx Mc\Delta\theta \approx 14{,}4$ kJ.

14.2.11. Barele libere s-ar fi dilatat cu: $\Delta l = \Delta l_1 + \Delta l_2 = (\alpha_1 l_1 + \alpha_2 l_2)\Delta\theta$.

Comprimarea, datorită apăsării dintre ele, cu aceeași cantitate:

$$\Delta l = \Delta l_1' + \Delta l_2' = \frac{F}{S}\left(\frac{l_1}{E_1} + \frac{l_2}{E_2}\right).$$

Rezultă: $F = \dfrac{(\alpha_1 l_1 + \alpha_2 l_2)S\Delta\theta}{\frac{l_1}{E_1} + \frac{l_2}{E_2}}$.

Pentru n bare: $F = S\Delta\theta \cdot \dfrac{\sum_{i=1}^{n} \alpha_i l_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{l_i}{E_i}}$.

Scanned with OKEN Scanner

14.2.12. Deoarece $\alpha_{Cu} > \alpha_{Fe}$, în urma încălzirii sistemului, placa de cupru este supusă la forțe de comprimare, iar cele de fier, la forțe de întindere. Datorită simetriei, alungirile relative sînt egale :

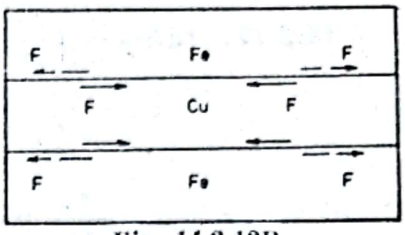


Fig. 14.2.12R

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha_{Cu}\,\Delta\theta - \frac{2F}{SE_{Cu}} = \alpha_{Fe}\,\Delta\theta + \frac{F}{SE_{Fe}}.$$

Rezultă : $F = \dfrac{SE_{Cu}E_{Fe}(\alpha_{Cu} - \alpha_{Fe})\Delta\theta}{2E_{Fe} + E_{Cu}}$.

14.2.13. Cercul se deformează în elipsă.

$$S = \pi ab = \pi r[1 + \alpha_{\parallel}(t_2 - t_1)]\cdot r[1 + \alpha_{\perp}(t_2 - t_1)] \approx$$
$$\approx \pi r^2[1 + (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})(t_2 - t_1)].$$

14.2.14. $V \approx \pi r^2 l\ [1 + (2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})(t_2 - t_1)] \approx 16{,}14\ \text{cm}^3$.

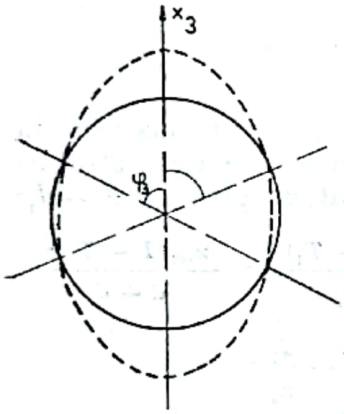


Fig. 14.2.15R

14.2.15. Considerînd că la temperatura inițială, cristalul de calcit are forma sferică, în urma încălzirii va căpăta forma unui elipsoid avînd ca axe, axele cristalografice. Punînd condiția ca pe direcția aleasă $\alpha = 0$ obținem :

$$\alpha_{11}(1 - c_3^2) + \alpha_{33}c_3^2 = 0\ ;$$

$$c_3^2 = -\frac{\alpha_{11}}{\alpha_{33} + \alpha_{11}} \approx 0{,}183,\ c_3 = 0{,}428$$

și unghiul φ_3 făcut cu axa x_3 este $\varphi_3 =$ $=$ arc cos $0{,}428 \approx 64°40'$.

14.2.16. $\gamma = \alpha_c + 2\alpha_a$;

$$a_t = a_0(1 + \alpha_a\ \Delta t),\quad c_t = c_0(1 + \alpha_c\ \Delta t)\ ;$$

$$\alpha_c - \alpha_a = \frac{\left(\frac{c}{a}\right)_t - \left(\frac{c}{a}\right)_0}{\left(\frac{c}{a}\right)_0 \Delta t} = \gamma - 3\alpha_a\ ;$$

$$\alpha_a = \frac{\gamma}{3} - \frac{\alpha_c - \alpha_a}{3} = \frac{\gamma}{3} - \frac{\left(\frac{c}{a}\right)_t - \left(\frac{c}{a}\right)_0}{3\left(\frac{c}{a}\right)_0 \Delta t};$$

$$\alpha_c = \frac{\gamma}{3} + \frac{2}{3}\,\frac{\left(\frac{c}{a}\right)_t - \left(\frac{c}{a}\right)_0}{\left(\frac{c}{a}\right)_0 \Delta t}.$$

Scanned with OKEN Scanner

14.2.17. $(\mathrm{d}S)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V$;

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \text{ și } \gamma = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Rezultă: $(\mathrm{d}S)_p = \frac{C_p}{TV\gamma}\mathrm{d}V$, semnul depinzînd de semnul lui γ.

14.3. TRANSPORTUL DE ENERGIE ÎN SOLIDE

14.3.1. Presupunînd gradientul temperaturii constant de-a lungul barei:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = \frac{t_1 - t_2}{l}, \quad \eta\frac{m\lambda}{\tau} = \frac{S\varkappa(t_1 - t_2)}{l};$$

$$m = \frac{\tau S\varkappa(t_1 - t_2)}{\eta\lambda l} = 37{,}5 \text{ g}.$$

14.3.2. $\Delta T = T - T_1 = \frac{m\lambda_{vap}d}{\tau\varkappa S} \approx 0{,}013°\text{C}.$

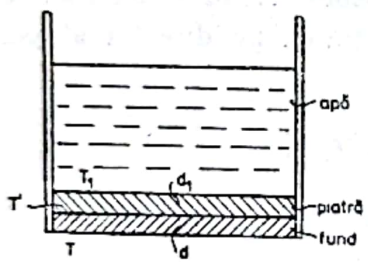


Fig. 14.3.3R

14.3.3. Fluxul de energie este același, în același interval de timp, prin cele două straturi și printr-un strat echivalent, de grosime $d + d_1$:

$$\frac{m\lambda_{vap}}{\tau} = \frac{\varkappa(T - T')S}{d} = \frac{\varkappa_1(T' - T_1)S}{d_1} = \frac{\varkappa_{ech}(T - T_1)S}{d + d_1};$$

$$\frac{d + d_1}{\varkappa_{ech}} = \frac{d}{\varkappa} + \frac{d_1}{\varkappa_1};$$

$$\Delta T = T - T_1 = \frac{m\lambda_{vap}}{\tau S}\left(\frac{d}{\varkappa} + \frac{d_1}{\varkappa_1}\right) \approx 2°\text{C}.$$

14.3.4. 1)

$$\Phi = \frac{\varkappa_1 S(t_1 - t_0)}{d_1} = \ldots = \frac{\varkappa_n S(t_n - t_{n-1})}{d_n} = \frac{\varkappa_{ech} S(t_n - t_0)}{\sum_{i=1}^{n} d_i}$$

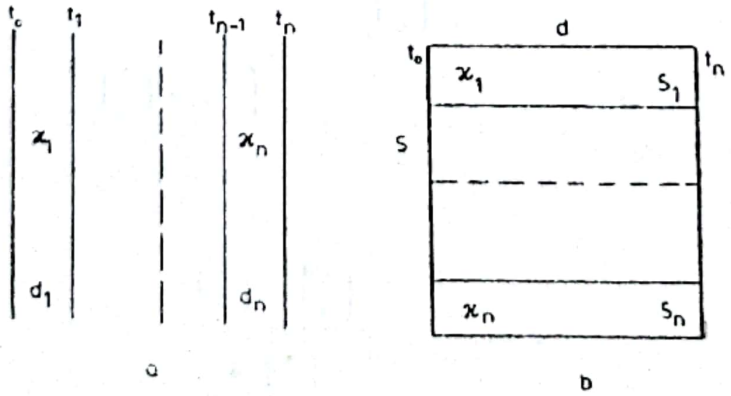


Fig. 14.3.4R

sau

$$\frac{\sum_{i=1}^{n}(t_i - t_{i-1})}{\sum_{i=1}^{n}\frac{d_i}{\varkappa_i}} = \frac{\varkappa_{ech}(t_n - t_0)}{\sum_{i=1}^{n} d_i}; \quad \varkappa_{ech} = \frac{\sum_{i=1}^{n} d_i}{\sum_{i=1}^{n}\frac{d_i}{\varkappa_i}}$$

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} \Phi_i.$$

$$\frac{\varkappa_{ech}\sum_{i=1}^{n} S_i}{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \varkappa_i S_i}{d}; \quad \varkappa_{ech} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \varkappa_i S_i}{\sum_{i=1}^{n} S_i}.$$

14.3.5. $\frac{3}{\varkappa_{ech}} = \frac{2}{\varkappa_{Ag}} + \frac{1}{\varkappa_{Pb}}$;

$$\frac{\varkappa_{Ag}(t_1 - t_0)}{d} = \frac{\varkappa_{ech}(t_3 - t_0)}{3d} = \frac{\varkappa_{Pb}(t_2 - t_1)}{d} = \frac{\varkappa_{Ag}(t_3 - t_2)}{d}.$$

Rezultă:

$$t_1 = \frac{\varkappa_{Pb}(t_0 + t_3) + \varkappa_{Ag} t_0}{2\varkappa_{Pb} + \varkappa_{Ag}} \approx 48°C;$$

$$t_2 = t_3 + t_0 - t_1 \approx 52°C.$$

14.3.6. Cantităţile de căldură transferate de aerul din interior peretelui şi de perete aerului din afară sînt:

$$Q_{1,2} = \alpha_T S(t_1 - t_2)\tau \quad \text{şi} \quad Q_{3,4} = \alpha_T S(t_3 - t_4)\tau.$$

În acelaşi timp, prin perete se transportă prin conductibilitate:

$$Q_{2,3} = \varkappa \frac{(t_2 - t_3)S}{d}\tau.$$

În regim staţionar: $Q_{1,2} = Q_{2,3} = Q_{3,4} = Q$.

Rezultă: $t_2 = \frac{\varkappa(t_1 + t_4) + \alpha_T d t_1}{\alpha_T d + 2\varkappa} = 11°C;$

$$t_3 = \frac{\varkappa(t_1 + t_4) + \alpha_T d t_4}{\alpha_T d + 2\varkappa} = -1°C;$$

$$Q = \frac{\alpha_T S\varkappa(t_1 - t_4)}{\alpha_T d + 2\varkappa} = 1\,555 \text{ kcal}.$$

14.3.7. La un moment oarecare, cînd temperaturile lichidelor sînt θ_1 şi θ_2, cantitatea de căldură transportată în timpul $d\tau$ este:

$$dQ = -m_1 c_1 \, d\theta_1 = \varkappa \frac{\theta_1 - \theta_2}{l} S \, d\tau = \varkappa \frac{\delta}{l} S \, d\tau \quad (\delta = \theta_1 - \theta_2).$$

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul fiind izolat:

$$-m_1c_1\ \mathrm{d}\theta_1 = m_2c_2\ \mathrm{d}\theta_2 = m_2c_2(\mathrm{d}\theta_1 - \mathrm{d}\delta),$$

$$\mathrm{d}\theta_1 = \frac{m_2c_2\mathrm{d}\delta}{m_1c_1 + m_2c_2}.$$

Înlocuind în $\mathrm{d}Q$ și separînd variabilele, obținem după integrare:

$$\tau = \frac{m_1c_1m_2c_2l}{S\varkappa(m_1c_1 + m_2c_2)} \ln 2.$$

14.3.8. $t_2 = \dfrac{\varkappa t_1 + \alpha_T dt_3}{\varkappa\alpha_T d} \approx 53{,}75°\mathrm{C}.$

14.3.9. 1) $t_2 \approx t_1 = 80°\mathrm{C}.$

2) $t_2 \approx t_3 = 10°\mathrm{C}.$

$$\mathrm{d}Q = -mc\,\mathrm{d}\theta = -\alpha_T S\,(t_3 - \theta)\,\mathrm{d}\tau; \quad \tau = \frac{mc}{\alpha_T S}\ln\frac{t_1 - t_3}{\theta_f - t_3} \approx 162\ \mathrm{s}.$$

14.3.10. Printr-un perete cilindric, de rază r și de grosime $\mathrm{d}r$, coaxial cu cei doi cilindri, se transportă în timpul $\mathrm{d}\tau$ cantitatea de căldură

$$\mathrm{d}Q = \varkappa\,\frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}r}\,2\,\pi rh\,\mathrm{d}\tau \qquad (\delta = t_{r+\mathrm{d}r} - t_r)$$

În regim staționar:

$$\frac{\mathrm{d}Q}{2\pi\varkappa h\,\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}r}\,r = k;$$

$$\int_0^{t_1 - t_r}\mathrm{d}\delta = k\int_{R_1}^{r}\frac{\mathrm{d}r}{r}, \quad t_1 - t_r = k\ln\frac{r}{R_1}.$$

Pentru a determina constanta k:

$$\int_0^{t_1 - t_2}\mathrm{d}\delta = k\int_{R_1}^{R_2}\frac{\mathrm{d}r}{r}, \quad k = \frac{t_1 - t_2}{\ln\dfrac{R_2}{R_1}}$$

și

$$t_r = t_1 - \frac{(t_1 - t_2)\ln\dfrac{r}{R_1}}{\ln\dfrac{R_2}{R_1}}.$$

14.3.11.

$$\mathrm{d}Q = \varkappa\,\frac{\mathrm{d}\delta}{\mathrm{d}r}\,4\,\pi r^2\,\mathrm{d}\tau;$$

$$t_1 - t_r = k\frac{r - R_1}{rR_1}, \qquad k = \frac{(t_1 - t_2)R_1R_2}{R_2 - R_1};$$

$$t_r = t_1 - \frac{(t_1 - t_2)R_2}{R_2 - R_1}\left(1 - \frac{R_1}{r}\right).$$

Scanned with OKEN Scanner

14.3.12. Presupunînd densitatea de curent constantă:

$$\sigma = \frac{I}{\pi R^2} = \frac{i}{\pi r^2}, \quad i = I\frac{r^2}{R^2}.$$

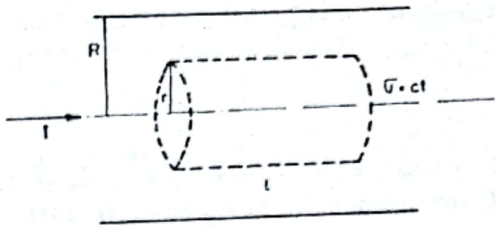


Fig. 14.3.12R

Puterea electrică dezvoltată în interiorul unui cilindru de rază r și de lungime l se transformă în putere calorică ce radiază integral, în regim staționar, prin suprafața cilindrică:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{\rho l}{\pi r^2} i^2 = \frac{\rho l I^2}{\pi R^4} r^2 = -\varkappa \frac{dt}{dr} 2\pi r l;$$

$$t_r = t_0 + \frac{\rho I^2 (R^2 - r^2)}{4\pi^2 \varkappa R^4}.$$

14.3.13. Apa avînd temperatura de 0°C, căldura cedată de stratul de gheață de grosime y în timpul $d\tau$ transformă apa în gheață:

$$dQ = \varkappa \frac{dt}{dy} S\, d\tau = \lambda\, dm = \lambda S \rho\, dy.$$

Gradientul temperaturii fiind constant: $\frac{dt}{dy} = \frac{t_1 - t_2}{y}$. Rezultă:

$$l = \sqrt{\frac{2\varkappa}{\rho\lambda}(t_1 - t_2)\tau} \approx 11{,}3 \text{ cm}.$$

14.3.14. În intervalul de timp $d\tau$, într-un volum al barei delimitat de secțiunile x și $x + dx$ pătrunde dinspre stînga o cantitate de căldură $-\varkappa\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_x S\, d\tau$, dinspre dreapta $-\varkappa\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_{x+dx} S\, d\tau$ și se radiază prin suprafața laterală a volumului cantitatea de căldură $\alpha_T p\, dx\, (t - t_3)\, d\tau$, p fiind perimetrul secțiunii transversale. Pe de altă parte, cantitatea de căldură schimbată de volumul elementar produce masei acestuia o variație de temperatură dt:

$$dQ = dm \cdot c \cdot dt = S\rho c\, dx \cdot dt;$$

$$-\varkappa\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_x S\, d\tau + \varkappa\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_{x+dx} S\, d\tau - \alpha_T p\, dx\, (t - t_3) d\tau = S\rho c\, dx\, dt.$$

Rezultă:

$$\frac{\partial t}{\partial x} = \frac{\varkappa}{\rho c} \cdot \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} - \frac{\alpha_T p}{\rho c S}(t - t_3).$$

14.3.15. În regim staționar: $\frac{\partial t}{\partial \tau} = 0$.

$$a^2 \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} - b^2 (t - t_3) = 0 \qquad \text{cu } a^2 = \frac{\varkappa}{\rho c}, \quad b^2 = \frac{\alpha_T p}{\rho c S}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Căutînd o soluție de forma $t - t_3 = k_1 e^{k_2 x}$ rezultă:

$$k_2 = \pm \frac{b}{a} = \pm \beta \quad \text{cu} \quad \beta = \sqrt{\frac{\alpha_T p}{\varkappa S}}.$$

Soluția generală este: $t = t_3 + C_1 e^{\beta x} + C_2 e^{-\beta x}$.
Constantele C_1 și C_2 se determină din condițiile la capete:

$$C_1 = \frac{t_2 - t_3 + (t_3 - t_1)e^{-\beta l}}{\operatorname{sh} \beta l}, \quad C_2 = -\frac{t_2 - t_3 + (t_3 - t_1)e^{\beta l}}{\operatorname{sh} \beta l}$$

și

$$t = t_3 + \frac{(t_2 - t_3) \operatorname{sh} \beta x + (t_1 - t_3) \operatorname{sh} \beta (l - x)}{\operatorname{sh} \beta l}.$$

14.3.16. Pentru $t_3 = t_2$:

$$t = t_2 + \frac{(t_1 - t_2) \operatorname{sh} \beta (l - x)}{\operatorname{sh} \beta l} = t_2 + (t_1 - t_2) \frac{e^{\beta(l-x)}[1 - e^{-2\beta(l-x)}]}{e^{\beta l}(1 - e^{-2\beta l})}.$$

Pentru o bară foarte lungă, $\beta l \gg 1$, $\beta (l - x) \gg 1$:

$$t \approx t_2 + (t_1 - t_2)e^{-\beta x}.$$

14.3.17. Deoarece capetele barelor fixate în vas au temperatura apei ce fierbe: $t = t_2 + (t_1 - t_2)e^{-\beta x}$.

Luînd t_{top} la distanțele x_1, respectiv x_2 se obține:

$$\beta_1 x_1 = \beta_2 x_2 \quad \text{sau} \quad \varkappa_2 = \varkappa_1 \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^2.$$

14.3.18. În regim staționar: $dQ_{1,2} = dQ_{2,3}$; rezultă:

$$\varkappa_2 = \varkappa_1 \frac{d_2}{d_1} \cdot \frac{(t_1 - t_2)}{(t_2 - t_3)} \approx 0{,}0033 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}.$$

14.3.19. Într-o secțiune oarecare, la distanța x de un capăt:

$$t = t_3 + \frac{(t_2 - t_3) \operatorname{sh} \beta x + (t_1 - t_3) \operatorname{sh} \beta (l - x)}{\operatorname{sh} \beta l}.$$

Luînd $t_3 = 0$ și pentru x, pe rînd, valorile x, $x + d$, $x + 2d$ cînd t este θ_1, θ_2, θ_3, obținem relația căutată.
Din $e^{\beta d} + e^{-\beta d} = 2n$, $e^{\beta_1 d} + e^{-\beta_1 d} = 2n_1$ se obține:

$$\left(\frac{\beta_1}{\beta}\right)^2 = \frac{\varkappa_1}{\varkappa} = \left[\frac{\ln\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right)}{\ln\left(n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1}\right)}\right]^2.$$

14.3.20. $dQ = \Phi \, d\tau = -\varkappa S \frac{dT}{dl} d\tau,$

T_x fiind temperatura barei la distanța x de placa încălzită:

$$\int_T^{T_x} dT = -\frac{\Phi}{\varkappa S} \int_0^x dl, \quad T_x = T - \frac{\Phi}{\varkappa S} x.$$

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura în bară depinzînd linear de distanța pînă la unul din capete, putem considera că întreaga bară a trecut de la temperatura inițială T_0 la o temperatură medie $T_m = \frac{T_0 + T}{2}$.

Alungirea relativă ce s-ar fi produs în urma încălzirii este egală cu comprimarea relativă datorată tensiunii din bară:

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha\left(\frac{T_0 + T}{2} - T_0\right) = \frac{1}{E} \cdot \frac{F}{S} = \frac{p}{E}.$$

Rezultă: $p = \frac{\alpha l \Phi E}{2\varkappa S}$.

14.4. TOPIREA ȘI SOLIDIFICAREA

14.4.1.

$$m = \frac{Mk[c_1 - c_2(1 - r)]}{1 - c_2(k - 1)} \approx 0{,}656 \text{ kg de } Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O.$$

14.4.2. Distrugerea rețelei cristaline prin dizolvare necesită energie ce se ia de la solvent. În cazul sării pudră, o parte din legăturile intermoleculare au fost distruse prin sfărîmarea cristalelor, astfel încît energia necesară dizolvării pudrei este mai mică și temperatura finală a soluției va fi mai mare decît în cazul dizolvării sării sub formă de cristale. Efectul este extrem de mic.

14.4.3. $\Delta t_{top} = \frac{1\,200}{138} \approx 8{,}8°C$; $m_1 = \frac{mc\Delta t_{top}}{\lambda} \approx 5{,}6$ g.

14.4.4. Din ecuația Clapeyron-Clausius:

$$\Delta T_c = \frac{\Delta V \cdot T_c \Delta p}{\lambda} = \frac{N_0 \delta V \cdot T_c \Delta p}{\lambda} \approx 6{,}6 \text{ K}.$$

Scanned with OKEN Scanner

ANEXE

Tabelul 1.1

Densităţile unor substanţe

Solide (la temperatura camerei: 17—23°C)

Substanţa	$\rho \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3}$	Substanţa	$\rho \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3}$
Alamă	8,0	Gheaţă (0°C)	0,917
Aluminiu	2,70	Nichel	8,85
Argint	10,4	Nichelină	8,8
Aur	19,3	Oţel moale	7,9
Constantan	8,9	Platină	21,45
Cositor	7,3	Plumb	11,34
Cuarţ cristalin	2,6	Sticlă	2,4—2,8
Cupru	8,89	Wolfram	19,3
Fier	7,8	Zinc	7,05

Lichide (la 15°C)

Substanţa	$\rho \cdot 10^3$ kg/m³	Substanţa	$\rho \cdot 10^3$ kg/m³
Acetonă	0,792	Eter	0,72—0,736
Alcool etilic	0,791	Glicerină	1,26
Alcool metilic	0,810	Petrol	0,8
Benzen	0,85—0,88	Petrol lampant	0,78—0,80
Benzină	0,7 —0,9	Sulfură de carbon	1,26

Gaze (în condiţii normale)

Substanţa	ρ, kg/m³	Substanţa	ρ, kg/m³
Acetilenă	1,17	Bioxid de carbon	1,9768
Aer	1,2928	Heliu	0,1785
Amoniac	0,7708	Hidrogen	0,0899
Argon	1,783	Metan	0,7167
Azot	1,251	Oxigen	1,429

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.2

Coeficienții de dilatare liniară a unor substanțe solide la temperatura camerei

Substanța	α, $10^{-6}K^{-1}$	Substanța	α,$10^{-6}K^{-1}$
Alamă	18—23	Fontă	10—11,4
Aluminiu	23	Gheață	51
Argint	19	Magneziu	25
Aur	14	Mangan	21
Cobalt	12	Molibden	5
Constantan	15—17	Nichel	12,8
Cositor	21	Oțel	11
Crom	7	Platină	8,9
Cuarț topit	0,45	Plumb	29
Cupru	16—17	Sticlă	8—10
Fier	12	Zinc turnat	30

Tabelul 1.3

Coeficienții de dilatare volumică a unor lichide la temperatura camerei

Substanța	γ,$10^{-3}K^{-1}$	Substanța	γ,$10^{-3}K^{-1}$
Acetonă	143	Fenol	79
Acid clorhidric	57	Glicerină	47— 53
Acid sulfuric	56— 57	Mercur	18,2
Alcool etilic	108—110	Petrol lampant	90
Alcool metilic	119—122	Sulfură de carbon	119—121
Benzen	122	Tetraclorură de carbon	122
Cloroform	127	Toluen	107
Eter etilic	163	Ulei de transformator	60

Tabelul 1.4

Coeficientul de dilatare volumică a apei la diferite temperaturi

t, °C	γ,$10^{-3}K^{-1}$
0 — 4	— 3,3
4 — 10	4,8
5 — 10	5,3
10 — 20	15,0
20 — 30	25
30 — 40	35
20 — 40	30,2
40 — 60	45,8
60 — 80	58,7
80 —100	70,2

Scanned with OKEN Scanner

Căldurile specifice ale unor substanţe solide Tabelul 1.5

Substanţa	c,J/kg.K	Substanţa	c,J/kg.K
Alamă	383	Magneziu	1 030
Aluminiu	895	Mangan	511
Argint	235	Molibden	301
Cositor	230	Sodiu	1 184
Cupru	395	Platină	120
Fier	497	Plumb	125
Fontă	545	Zinc	399
Gheaţă	2 090	Wolfram	142
Nichel	460		
Oţel	460		

Căldurile specifice ale unor lichide Tabelul 1.6

Substanţa	c,J/kg.K	Substanţa	c,J/kg.K
Acetonă	2 180	Glicerină	2 430
Alcool etilic	2 500	Petrol lampant	2 155
Alcool metilic	2 520	Mercur	140
Apă	4 180	Sulfură de carbon	1 005
Apă de mare	3 930	Tetraclorură de carbon	840
Benzen	1 720	Toluen	1 670
Cloroform	980	Ulei de parafină	2 145
Eter etilic	2 340	Ulei de transformator	1 945

Puterile calorice ale unor combustibili Tabelul 1.7

Solizi şi lichizi	q, $\frac{MJ}{kg}$
Alcool etilic	27
Alcool metilic	29
Benzină	46
Cărbune brun	9,6
Cocs	30,3
Combustibil convenţional	30
Huilă	29,8
Lemn uscat	8,3—10
Mangal	31
Păcură	42
Petrol	46
Turbă	15

Gaze	q $\frac{MJ}{m^3N}$
Gaz de cocs	16,4
Gaz de iluminat	21
Gaz natural	35,5

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.8

Căldurile latente de topire ale unor substanţe

Substanţa	$\lambda_t, \frac{kj}{kg}$	
Acid acetic	184	(16,7°C)
Gheaţă	334	(0°C)
Fier	270	(1 539 °C
Naftalină	151	(80,2°C)
Parafină	150	
Staniu	59	

Tabelul 1.9

Căldurile latente de vaporizare ale unor substanţe

Substanţa	$\lambda_r, \frac{Mj}{kg}$	
Acetonă	0,52	(56,5°C)
Alcool etilic	0,86	(78,5°C)
Alcool metilic	1,12	(64,1°C)
Apă	2,257	(100 °C)
Benzină	0,39	(80,2°C)
Eter	0,37	(34,5°C)
Mercur	0,27	(356,6°C)

Tabelul 1.10

Sensibilităţile medii ale unor termocupluri

Termocuplul	$S \frac{\mu V}{K}$
Fe — Constantan	50
Cu — Constantan	41
Pt — Pt. Rh	9,5

Tabelul 1.11

Coeficienţii termici ai rezistenţei unor metale

Metalul	α, K^{-1}
Cupru	0,0043
Zinc	0,0042
Manganină	0,0001

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.1

Potențiale termodinamice

Potențialul termodinamic	Variabile de stare	Relații de definiție	Parametrii care rezultă	Relații suplimentare
Energia internă U	$S,\ V,\ N_i$	$dU = T\,dS - p\,dV + \sum_i \mu_i\,dN_i$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}, \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
Entalpia $H = U + pV$	$S,\ p,\ N_i$	$dH = T\,dS + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dN_i$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N}, V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N}, \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,p}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
Energia liberă $F = U - TS$	$T,\ V,\ N_i$	$dF = -S\,dT - p\,dV + \sum_i \mu_i\,dN_i$	$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
Entalpia liberă $G = H - TS = \sum_i N_i\mu_i$	$T,\ p,\ N_i$	$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dN_i$	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}, S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}, \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,p}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$
Entropia S	$U,\ V,\ N_i$	$dS = \frac{1}{T}\left(dU + p\,dV - \sum_i \mu_i\,dN_i\right)$	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}, \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}, \frac{\mu_i}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{V,U}$	$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right)_U = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right)_V$
Entropia S	$H,\ p,\ N_i$	$dS = \frac{1}{T}\left(dH - V\,dp - \sum_i \mu_i\,dN_i\right)$	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,N}, \frac{V}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,N}, \frac{\mu_i}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{H,p}$	$-\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{T}\right)_H = \frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{V}{T}\right)_p$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.1

Constantele a şi b ale unor gaze reale

Substanţa	$a \cdot 10^{-5}$ N·m⁴/kmol²	$b \cdot 10^{2}$ m³/kmol
Vapori de apă	5,56	3,06
Bioxid de carbon gaz	3,64	4,26
Oxigen	1,36	3,16
Argon	1,36	3,22
Azot	1,36	3,85
Hidrogen	$2{,}44 \cdot 10^{-1}$	2,63
Heliu	3,43	2,43

Tabelul 11.1

Tensiunea superficială a unor lichide

Lichidul	Tensiunea superficială N/m
Apa	0,070
Mercur	0,490
Alcool etilic	0,022
Benzen	0,028
Tetraclorură de carbon	0,027
Eter etilic	0,017
Acid acetic	0,028
Acetona	0,024

Tabelul 12.1

Proprietăţi ale vaporilor saturanţi de apă

Presiunea, atm	t°C	Volum specific, în m³/kg	Presiunea, atm	t°	Volum specific, în m³/kg
0,02	17,2	68,3	5	151,1	0,3818
0,1	45,4	14,96	6	158,1	0,3214
0,2	59,7	7,80	[illegible]	164,2	0,2778
0,4	75,4	4,071	[illegible]	169,6	0,2448
0,6	85,45	2,785	9	174,5	0,2189
0,8	93,0	2,127	10	179,0	0,1980
0,9	96,2	1,905	12	187,1	0,1663
1	99,1	1,726	14	194,1	0,1434
1,033	100	1,674	16	200,4	0,1261
1,23	105	1,4[illegible]	18	206,2	0,1125
1,8	116,3	[illegible]96	20	211,4	0,1015
2	119,6	0,902	30	232,8	0,0679
3	132,9	0,617	40	249,2	0,0506
4	142,9	0,4708			

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12.4

Presiunea și densitatea vaporilor saturanți ai apei

t,°C	p_s, torr	ρ_s, g/m³	t,°C	p_s, torr	ρ_s, g/m³
−20	0,77	0,96	14	11,97	12,0
−10	1,95	2,14	15	12,77	12,8
− 5	3,01	3,24	16	13,62	13,7
0	4,58	4,84	17	14,51	14,5
1	4,92	5,20	18	15,46	15,4
2	5,29	5,6	19	16,46	16,3
3	5,68	6,0	20	17,51	17,3
4	6,09	6,4	21	18,63	18,3
5	6,54	6,8	22	19,80	19,4
6	7,01	7,3	23	21,04	20,5
7	7,50	7,8	24	22,35	21,8
8	8,04	8,2	25	23,73	23,0
9	8,60	8,8	26	25,18	24,5
10	9,20	9,4	27	26,71	25,8
11	9,83	10,0	28	28,32	27,2
12	10,50	10,7	29	30,01	28,7
13	11,22	11,4	30	31,79	30,4
			40	55,29	51,1
			50	92,49	83,0
			100	760	600

Coli de tipar 18,25 ... 23.11.1977.
Format 16/70×100, h... cris I A.
70×100/49. Tiraj 6 80... broșat.
Apărut 1977.

I. P. „Oltenia" Craiova
Str. M. Viteazul, nr. 4.
Republica Socialistă România
Plan 5 615/265/1977.

Scanned with OKEN Scanner

Lei 9,20

Editura didactică și pedagogică București, 1977

Scanned with OKEN Scanner

$$\rho_0 \bar{V}_{obj}\, g = m\, g$$

$$\rho_0 \bar{V}_{obj}\, g = \rho_g \bar{V}$$

$$\rho_0 \bar{V}_{obj} = \rho_g (V_{obj} + V')$$

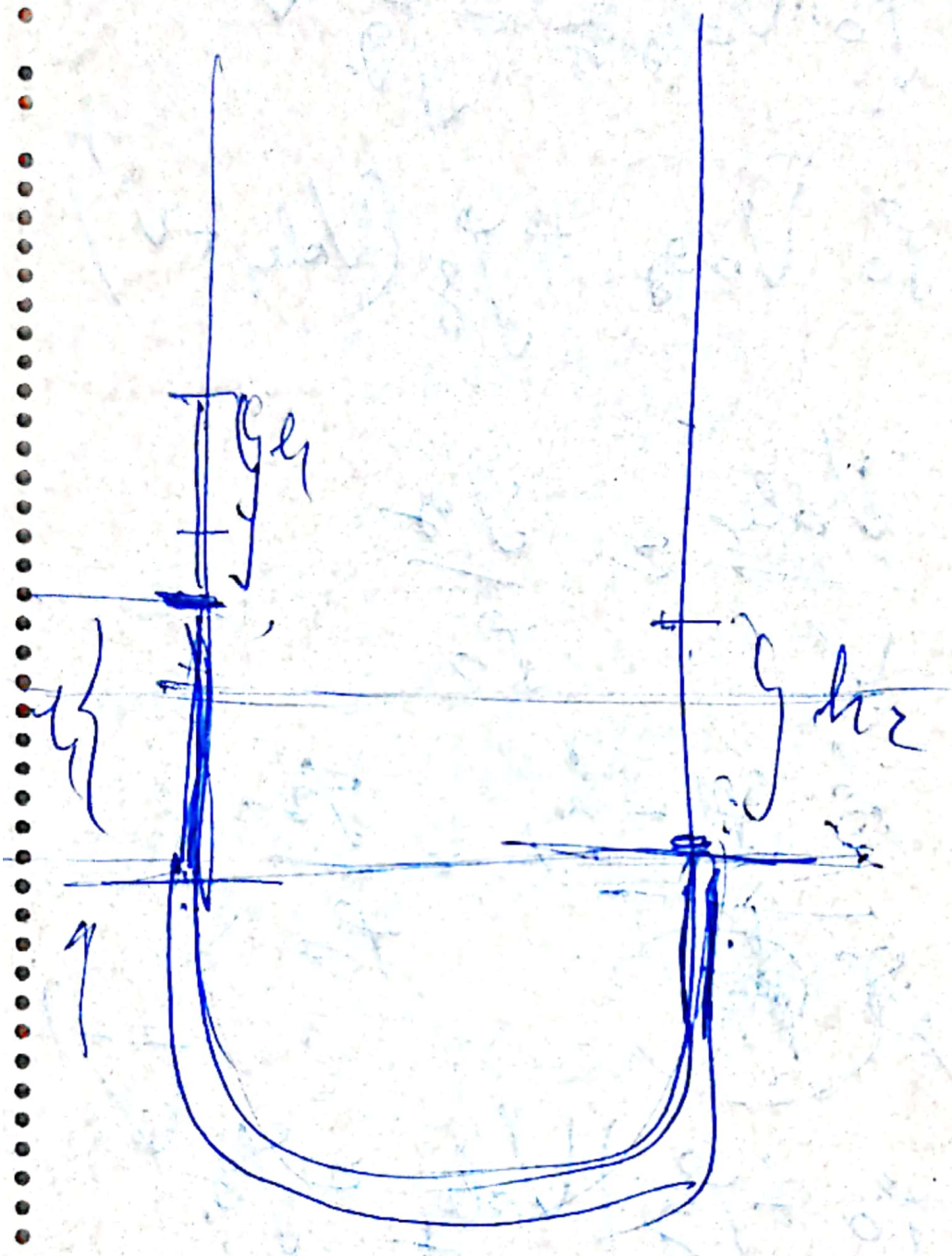
$$\frac{V_{obj}}{V} = \frac{\rho_g}{\rho_0}$$

$$\frac{\cancel{S}(H-h)}{\cancel{S}\,\cancel{H}} = \frac{\rho_g}{\rho_0}$$

$$(\rho_0 - \rho_g) V_{obj} = \rho_g \bar{V}'$$

$$(\rho_0 - \rho_g) \frac{\bar{V}\rho_g}{\rho_0} = \rho_g \bar{V}$$

$$(\rho_0 - \rho_g) \frac{\cancel{\rho_g}\, g H}{\rho_0} = \cancel{\rho_g}\, g h$$

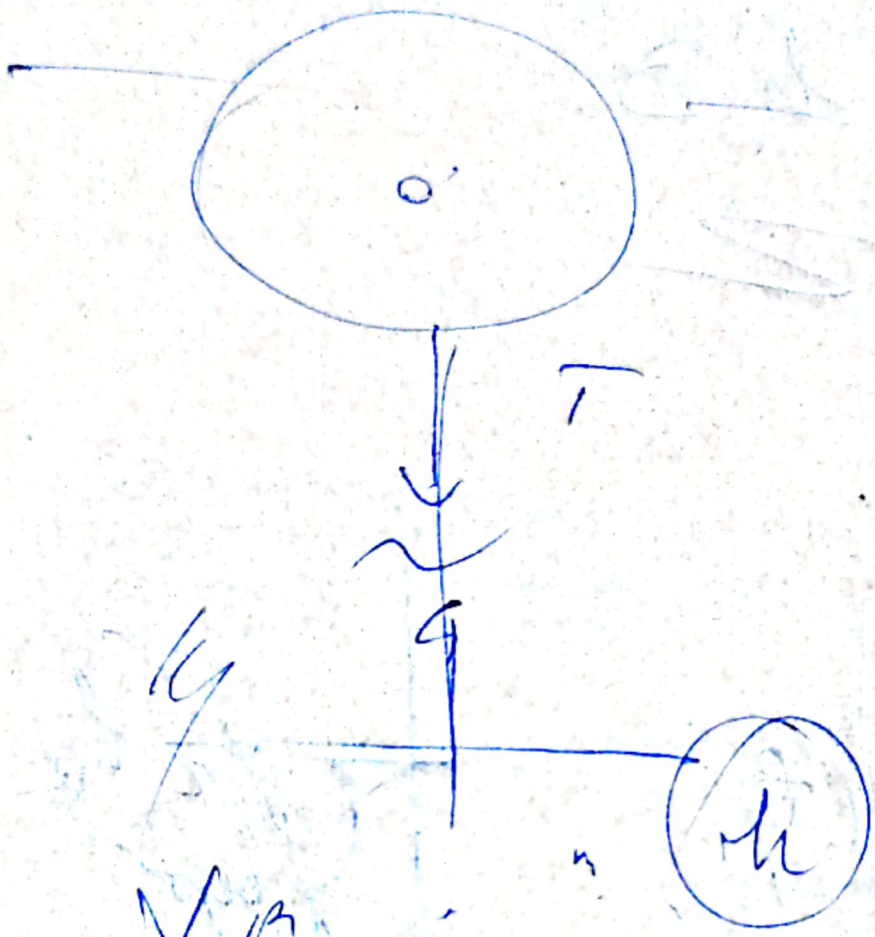


$$\sigma_a = \sigma_u + \sigma_{нд}$$

$$\sigma_a - \sigma_u = \sigma_{нд}$$

Scanned with OKEN Scanner

S.M



V_p

$mg = \rho_0 V_{ol} g$

$\rho g V = \rho_0 V_{ol}$

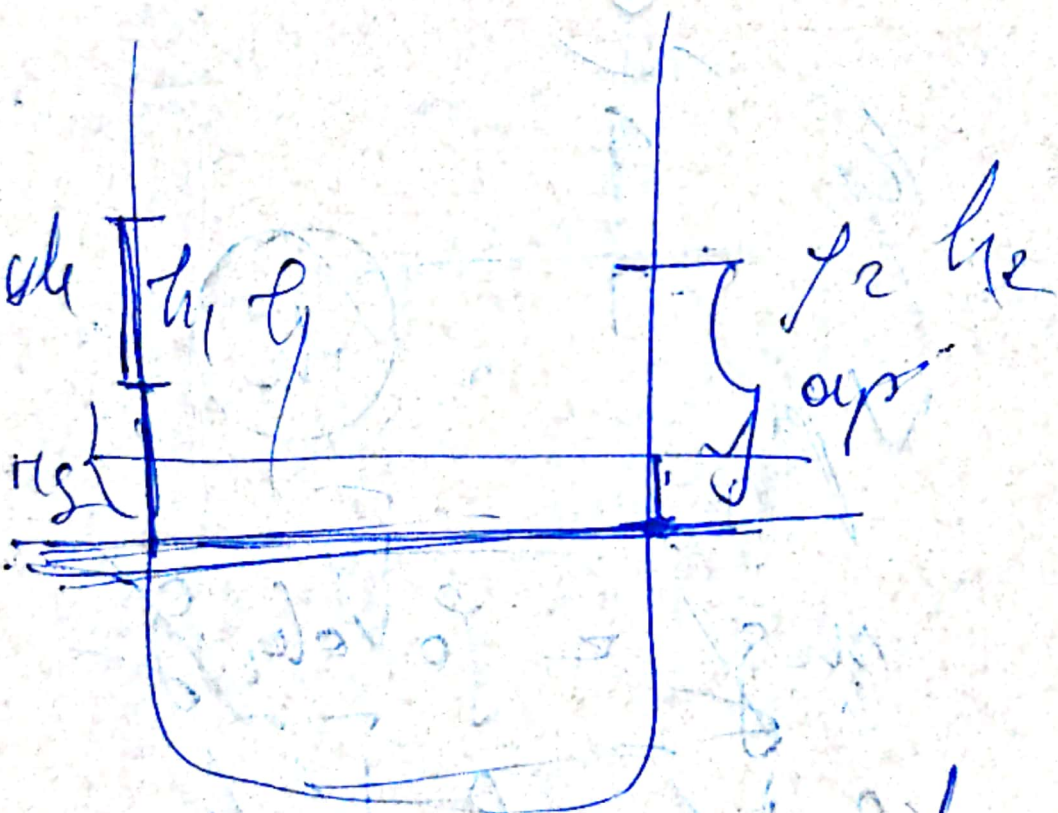
$V_{tot} =$

$V_{ol} + V_s =$

$= V_{ol} + h S$

$V_{2oil} - V_{1oil} =$

$= h S$



$\therefore G_{oil} - G_w = \rho_{mg} g h$

$h \rho_{oil} g = \rho_{mg} g h_2 - \rho_w g h_1$

108 ---- 100

32 ---- x

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

$$E_{c0} = \frac{m v_0^2}{2}$$

$$\Delta E_c = E_c - E_{c0} = -E_{c0}$$

$$\Delta E_c = -\frac{m v_0^2}{2}$$

$$E_{mi} = \cancel{E_{c1A}} + E_{c2A} + E_{p1A} + E_{p2A}$$

$$E_{c1} = \frac{m v^2}{2}$$

$$E_{c2} = 0$$

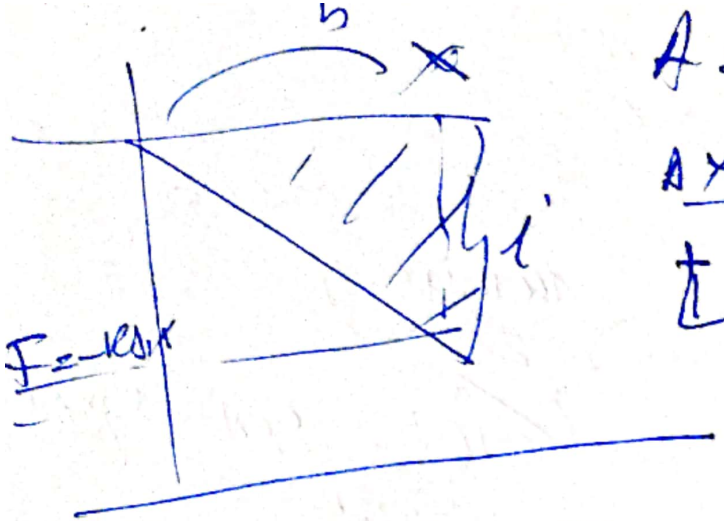
$$E_{p1} = 0$$

$$E_{p2} = 0$$

$$= E_{mi}$$

$$F = 50 - 0{,}5 \times$$

Scanned with OKEN Scanner



$A = \frac{b \cdot h}{2} =$

$\Delta x =$

$L = -k \frac{\Delta x^2}{2}$

$L = F_m \, d = \frac{F_0 + F}{2} \Delta x$

$F_0 = 0 \Rightarrow L = \frac{F}{2} \Delta x =$

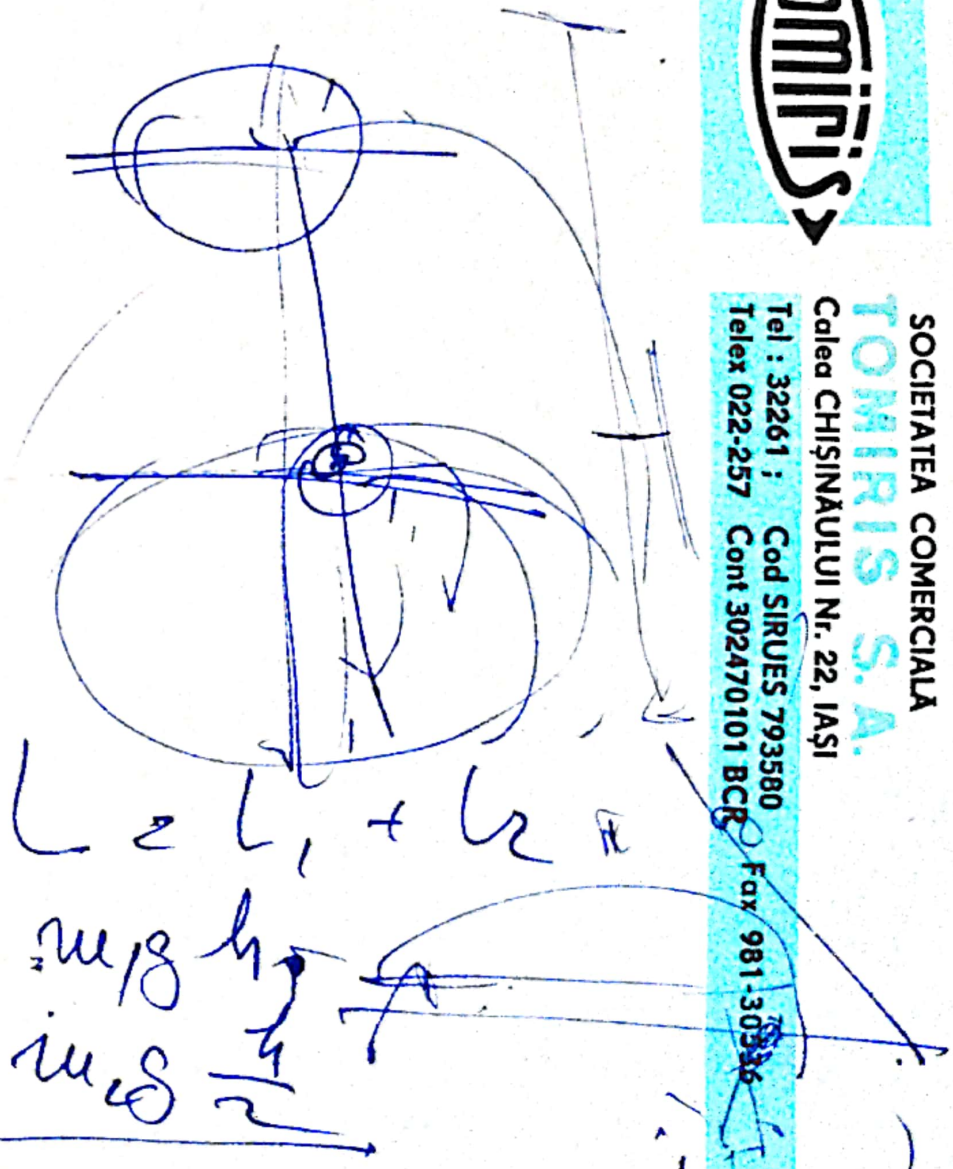
$F_0 \quad (x = 0) \qquad F = 50 - 0{,}5x$

$x =$

$\begin{cases} F_0 = 50 \\ F = 50 - 10 = 40 \end{cases}$

$F_m = 45$

$L = 45{,}20$



$L = L_1 + L_2$

$m_1 g h$

$m_2 g \frac{h}{2}$

SOCIETATEA COMERCIALĂ
TOMIRIS S.A.
Calea CHIŞINĂULUI Nr. 22, IAŞI
Tel : 32261 ; Cod SIRUES 793580
Telex 022-257 Cont 302470101 BCR Fax 981-30336